





# JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

# CHEMIE

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

v. BIBRA, BREITHAUPT, DERNEN, FICINUS, GÜNTHER, HEINE, JOH. JORDAN, LUDW. JORDAN, v. KOBELL, LAMPADIUS, LOHMANN, MARX, SCHÖDLER, WINKELBLECH, ZENNECK.

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG.

ZEHNTER BAND.

NEBST ZWEI KUPFERTAFELN.

---

LEIPZIG 1837.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

# JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

# CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG.



JAHRGANG 1837.

ERSTER BAND.

NEBST ZWEI KUPFERTAFELN.

LEIPZIG 1837.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

# Inhalt des zehnten Bandes des Journals für praktische Chemie.

## Erstes Heft.

### *Zur analytischen und metallurgischen Chemie.*

---

## *Mittheilungen vermischten Inhalts.*



---

## Zweites Heft.

### *Zur Hydrologie.*



---

### *Mittheilungen vermischten Inhalts.*

---

## *Mittheilungen vermischten Inhalts.*

---

# Viertes Heft.

## *Organische Chemie.*

---

## *Metalle.*



---

## *Mineralogische Chemie.*



---

## *Mittheilungen vermischten Inhalt's.*

---

## Fünftes Heft.

### *Organische Chemie.*

## Sechstes Heft.

### *Metallurgie.*

## Zur analytischen Chemie.



---

## *Mittheilungen vermischten Inhalts.*



---

# Siebentes Heft.

## *Chemischer Apparat.*

## Zur analytischen Chemie.



---

# Inhalt.

## *Metallurgie und Mineralogie.*



---

## *Mittheilungen vermischten Inhalts.*

## Achtes Heft.

### *Pflanzenfaser, Papierfabrication.*



### *Organische Chemie.*

---

## *Mineralogie.*



---

# Zur analytischen und metallurgischen Chemie.

## I.

### *Analyse der Dürrenberger Soole,*

von

H. Scharf.

Die zu den folgenden Versuchen angewendete Soole wurde den 14. October 1836 geschöpft, zwar nicht aus dem Brunnen selbst, doch in der unmittelbaren Nähe desselben, aus einem Abzugscanale, welcher die überflüssige Soole, die der Brunnen liefert, in die nahe vorbeifliessende Saale leitet. Sie war demnach nicht lange genug mit Luft in Berührung gewesen, um etwas von den Bestandtheilen zu verlieren, welche sie später, wo sie einer freiwilligen Verdunstung ausgesetzt wird, absetzt.

Ihr äusseres Ansehen war vollkommen wasserklar; indessen bildete sich nach einiger Zeit am Boden der Gefässe ein unbedeutender Niederschlag, der selbst in ganz luftdicht verschlossenen Gefässen erfolgte, allein dann in geringerer Menge, als wenn die Flüssigkeit mit Luft in Berührung gelassen worden war. Ich vermuthete anfangs, dass er von äusserst fein zertheilten, der Flüssigkeit mechanisch eingemengten Theilchen herrühre, allein ich überzeugte mich später mit Hülfe eines guten Mikroskops, dass diess nicht der Fall war. Eben so wenig rührte er von aufgelösten doppeltkohlensauren Salzen her. Dieser Niederschlag hatte das Ansehen von Eisenoxyd, da ich indessen zu wenig davon hatte, so habe ich ihn nicht näher untersucht, und fand nur, dass er sich in Salzsäure vollkommen löste, und die angewandten Reagentien eine Spur von Eisenoxyd angaben.

Das specifische Gewicht der Soole bestimmte ich auf zweierlei Weise: Zuerst mittelst eines äusserst empfindlichen Aräometers, und fand es hiermit bei + 14° zu 1,062, das Wasser zu 1,000 angenommen; dann bestimmte ich es noch mittelst des verbesserten Meissner'schen Pyknometers, eines Apparats, der sehr genaue Resultate giebt, und bei welchem bekanntlich aus dem Gewichtsunterschiede eines bestimmten Volumens einer Flüssigkeit, und dem eines gleich grossen Volumens destillirten Wassers sogleich das specifische Gewicht der ersteren gefunden wird.

Nach vorgenommener Correction des Thermometerstandes fand ich das specifische Gewicht der Soole auf diesem Wege zu 1,063, was beinahe vollkommen mit dem durch das Aräometer angegebenen übereinstimmt.

Die Soole reagirte weder auf geröthetes noch blaues Lackmuspapier, zum Beweise, dass die in ihr enthaltenen Salze vollkommen neutral waren. Die qualitative Untersuchung gab folgende Bestandtheile:

Kalkerde,
Magnesia,
Spur von Thonerde,
Spur von Eisen,
Kieselerde,
Natron,
Schwefelsäure,
Chlor,
Brom.

Von Kohlensäure fand sich nicht die geringste Spur, eben so wenig wie von Jod und Kali.

Zur quantitativen Bestimmung dieser Körper nahm ich für jeden einzelnen Stoff eine neue Quantität Soole, doch diess nur in den Fällen, wo das entsprechende Reagens keine anderen Körper mit niederschlug, wie ich diess auch bei jedem einzelnen anführen werde; ich glaubte dadurch einem Verluste, der bei Bestimmung so vieler Körper aus einer einzigen Flüssigkeit fast unvermeidlich ist, um so sicherer vorzubeugen.

Zur Ermittelung der Gesammtmenge der in der Soole enthaltenen Salze dampfte ich eine bestimmte Menge der ersteren bis zur Trockne ab, und setzte diess so lange fort, bis die

trockne Masse nichts mehr an Gewicht verlor. Die hierzu angewendete Menge Soole betrug jedes Mal 100 Grammen, und so erhielt ich bei sieben Versuchen einen Rückstand, dessen Gewicht zwischen 8,760 und 8,745 Gr. schwankte, und als Mittelzahl 8,750 gab. Wurden die hierbei erhaltenen Salze nun noch weiter bis zum schwachen Rothglühen erhitzt, so verloren sie nochmals an Gewicht, denn es blieb ein Rückstand, dessen Menge in sieben Versuchen von 8,420 bis 8,465 betrug. Die Mittelzahl hieraus war 8,445. Es scheint demnach, dass eins der beim Abdampfen bis zur Trockne erhaltenen Salze, noch Krystallisationswasser enthalten habe. Hieraus scheint auch noch hervorzugehen, dass die Löthigkeit dieser Soole grösser ist, als sie gewöhnlich angegeben wird; indessen kann diess auch darin seinen Grund haben, dass der Brunnen, je nachdem er gewältigt, und dadurch der Zufluss der süssen Wasser grösser oder geringer wird, — in der Löthigkeit der Soole ein steigendes oder fallendes Verhältniss zeigt. In welchem Grade diess der Fall war, als die Soole geschöpft wurde, kann ich nicht angeben. Bei höchst langsamem Abdampfen der Soole setzten sich bisweilen zugleich mit dem Kochsalz kleine sehr gut ausgebildete Krystallnadeln von Gips ab; doch erfolgte diess nicht alle Mal, und ich konnte die Ursache davon nicht entdecken.

### Bestimmung der Kalkerde.

Da in der Flüssigkeit zwar Eisenoxyd und Thonerde enthalten waren, doch in so geringer Menge, dass sie nicht bestimmt werden konnten, so glaubte ich den folgenden Gang, wobei ich jene beiden Körper unberücksichtiget liess, zur Bestimmung der Kalkerde einschlagen zu können, ohne dadurch einen Fehler in der Analyse zu begehen. Es wurde zu diesem Behufe die Flüssigkeit mit Salmiak versetzt, um die Talkerde unfällbar zu machen, und darauf kleesaures Ammoniak im Ueberschuss hinzugethan. Der Niederschlag von kleesaurem Kalk wurde abfiltrirt, ausgesüsst, dann getrocknet und vorsichtig geglüht, und der entstandene kohlensaure Kalk gewogen. Das Resultat von drei Versuchen war folgendes:

Versuch I.

100 Gr. Soole gaben 0,442 Gr. kohlensauren Kalk.

Versuch II.

100 Gr. Soole gaben 0,440 Gr. kohlensauren Kalk.

Versuch III.

100 Gr. Soole gaben 0,447 Gr. kohlensauren Kalk.

Die Mittelzahl hieraus würde demnach sein: 0,4445 Gr Berechnet man aus dem Atomengewichte des kohlensau Kalks, wie viel diese 0,444 Gr. reine Kalkerde enthalten, findet man 0,2499; es enthalten demnach 1000 Theile So 2,499 Theile Kalkerde.

### Bestimmung der Talkerde.

Eine andere Quantität Soole wurde mit Salmiak verse um die Talkerde aufgelöst zu erhalten, dann kleesaures A moniak hinzugesetzt, um die Talkerde zu fällen, diese da abfiltrirt, die abfiltrirte Flüssigkeit mit überschüssigem kohle saurem Kali gekocht, und diess so lange fortgesetzt, bis Flüssigkeit zur Trockne eingedampft, und alle Ammoniaksal zersetzt waren. Der Rückstand wurde dann in kochend Wasser aufgeweicht, und mit siedendem Wasser ausgesü Die ganze Menge der kohlensauren Talkerde blieb hierbei z rück, ohne dass sich eine Spur davon, wie diess gewöhnl der Fall ist, in dem Waschwasser auflöste, denn wurde zu abfiltrirten Flüssigkeit Ammoniak und phosphorsaures Natr gesetzt, so entstand, selbst nach mehrtägigem Verweilen an nem warmen Orte, nicht die geringste Spur von einer Trübu oder einem Niederschlage. Diess mag vielleicht in der Te peratur des Aussüsswassers, oder in der Anwesenheit von a deren Salzen seinen Grund haben. Die so erhaltene kohle saure Talkerde wurde nun so lange geglüht, bis sie nicht m an Gewicht verlor, also alle Kohlensäure ausgetrieben war, u dann gewogen.

Versuch I.

Es gaben 100 Gr. Soole auf diese Weise behand 0,405 Gr. Talkerde.

Versuch II.

100 Gr. Soole gaben 0,400 Gr. Talkerde.

Versuch III.

100 Gr. Soole gaben 0,410 Gr. Talkerde.

Das Mittel hieraus würde sein: 0,405 Gr., und es enthalten demnach 1000 Theile Soole 4,05 Talkerde.

### Bestimmung der Kieselerde.

Bei der qualitativen Analyse zeigte sich ein höchst unbedeutender Gehalt an Kieselerde, der kaum quantitativ bestimmt werden zu können schien; indessen, versuchte ich es, und nahm zu diesem Behufe 100 Gr. Soole, dampfte sie bis zur Trockne ab, und glühte die Salzmasse. Hierauf behandelte ich dieselbe zuerst mit Wasser, dann mit Salzsäure, wobei sich aller gebildete Gips löste, und die Kieselerde zurückblieb. Dieselbe wurde nun abfiltrirt, ausgesüsst, und dann getrocknet und geglüht. Ihr Gewicht betrug 0,007 Gr. 1000 Theile der Soole enthalten also 0,07 Kieselerde.

### Bestimmung des Natrons.

Wenn in einer Flüssigkeit Talkerde und Alkalien gemeinschaftlich vorkommen, so ist bekanntlich die Trennung dieser Erde von den letzteren nicht ohne Schwierigkeiten, und diese wachsen noch, wenn, wie im vorliegenden Falle, mehrere Säuren erst abgeschieden werden müssen, bevor die Talkerde in ein unlösliches kohlensaures Salz verwandelt, und so abgeschieden werden kann. Hierzu sind mannigfache Manipulationen erforderlich, und bei dem wiederholten Auflösen, Eindampfen und Glühen kann leicht ein Verlust Statt finden.

Zur Bestimmung des Natrons wurde eine bestimmte Menge Soole mit einem Ueberschusse von kleesaurem Ammoniak versetzt, um die Kalkerde ganz, und die Talkerde zum grossen Theil auszufällen. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt, damit bis zur Trockne eingedampft und geglüht. Hierbei wurde alle Chlor- und Bromwasserstoffsäure ausgetrieben, und es blieben nur schwefelsaure Salze zurück. Diese trockne Salzmasse wurde nun in Wasser aufgelöst, und mit essigsaurem Baryt versetzt; dadurch wurde die Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt gefällt, und die Flüssigkeit enthielt nun nur noch essigsaure Salze. Da diese durch Glühen in kohlensaure Salze verwandelt werden, so dampfte ich die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Trockne ein und glühte die Salzmasse anhaltend. Die dadurch

erhaltenen kohlensauren Salze löste ich in Wasser, wobei der vom überschüssig zugesetzten essigsauren Baryt herrührende kohlensaure Baryt, eben so wie die bei den früheren Operationen nicht vollständig ausgeschiedene Talkerde, als unlösliche Salze zurückblieben. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit wurde nun nochmals zur Trockne abgedampft und geglüht. Das Gewicht dieser Salzmasse gab endlich die Menge des in der Soole enthaltenen Natrons, und zwar als kohlensaures an.

Versuch I.

100 Gr. Soole gaben 7,148 kohlensaures Natron.

Versuch II.

100 Gr. Soole gaben 7,108 kohlensaures Natron.

Die Mittelzahl hieraus ist 7,128.

Da nun das Natron nicht als Oxyd, sondern als metallisches Radical, mit einem Salzbilder verbunden, in der Soole vorkommt, so durfte es auch nur als solches seiner Quantität nach bestimmt werden. Berechnet man aus dem Atomengewichte des kohlensauren Natrons, wie viel 7,128 Gr. kohlensaures Natron Natrium enthalten, so findet man 3,1067; es enthalten demnach 1000 Theile Soole 31,067 Natrium.

### Bestimmung der Schwefelsäure.

Hierzu nahm ich 100 Gr. Soole, säuerte dieselbe schwach mit Salzsäure an, und setzte dann Chlorbaryum im Ueberschusse hinzu. Der hierbei erhaltene Niederschlag wurde abfiltrirt, ausgesüsst, dann getrocknet, geglüht und gewogen.

Versuch I.

100 Gr. Soole gaben 1,185 Gr. schwefelsauren Baryt.

Versuch II.

100 Gr. Soole gaben 1,175 Gr. schwefelsauren Baryt.

Die Mittelzahl hiervon ist 1,180 Gr.

Berechnet man hieraus die Menge Schwefelsäure, so findet man 0,405 Gr. Es enthält demnach die Soole in 1000 Theilen 4,05 Th. Schwefelsäure.

### Bestimmung des Chlors und Broms.

Zur Gesammtbestimmung dieser beiden Körper wurde die Flüssigkeit schwach mit Salpetersäure angesäuert, darauf salpetersaures Silber zugesetzt, der dadurch entstandene Nieder-

schlag abfiltrirt und mit Wasser ausgesüsst, das ebenfalls mit etwas Salpetersäure angesäuert worden war; hierauf wurde er getrocknet und in einem Porcellantiegel bis zum vollständigen Schmelzen erhitzt.

Versuch I.

30 Gr. Soole gaben 5,729 Gr. Chlorsilber (incl. Bromsilber).

Versuch II.

30 Gr. Soole gaben 5,723 Gr. Chlorsilber (incl. Bromsilber).

Die Mittelzahl hiervon ist 5,726 Gr. Berechnet man aus dem Aequivalent des Chlorsilbers, wie viel diese 5,726 Chlor enthalten, so findet man 1,4125 Gr., und in 1000 Theilen Soole sind demnach 47,083 Chlor enthalten.

### Bestimmung des Broms.

Es ist hinlänglich bekannt, wie unzureichend alle bis jetzt bekannten Methoden sind, das Chlor vom Brom zu trennen; da indessen letzteres in nicht unbedeutender Menge in der Soole zu sein schien, so glaube ich die Bestimmung desselben nicht unversucht lassen zu müssen, und wenn auch das erhaltene Resultat durchaus nicht auf Genauigkeit Anspruch machen kann, so dürfte es doch vielleicht eine annähernde Schätzung des Bromgehaltes erlauben. Ich versuchte mehrere Methoden, dasselbe zu bestimmen, so unter andern dadurch, dass ich Chlor und Brom an Blei band, und das Bromblei, das nach vielen Angaben nur sehr schwierig im Wasser löslich ist, von dem weit leichter löslichen Chlorblei durch Auswaschen zu trennen suchte, allein das Resultat war ein durchaus unbefriedigendes, und ich fand zuletzt, dass die Methode, das Brom durch Aether auszuziehen, wie wohl auch sehr unzulänglich, doch noch die beste sei.

Ich dampfte deshalb 100 Gr. Soole vorsichtig bis zur Trockne ein, und mengte die hierbei zurückbleibende Salzmasse, die 8,750 Gr. wog, mit ihrem gleichen Gewichte Manganhyperoxyd, that dieses Gemeng in eine Retorte und versetzte es nun mit überschüssiger Schwefelsäure, die vorher mit $1/5$ ihres Gewichts Wasser verdünnt war. Bei Einwirkung dieser Säure entstand augenblicklich eine Entbindung von Chlor- und Bromdämpfen, die ich durch einen Kühlapparat gehen liess, und in einer ganz kalt gehaltenen, mit destillirtem Wasser gefüllten

Vorlage auffing. So wie die erste Einwirkung der Schwefelsäure vorüber war, erhitzte ich die Retorte allmählig, und setzte diess so lange fort, bis durchaus keine Spur von Chlor- und Bromdämpfen mehr zu entdecken war, wenn an die Oeffnung des Kühlrohrs Ammoniak gebracht wurde. Das Wasser in der Vorlage hatte sich dabei stark gelb gefärbt; ich schüttelte nun dasselbe mit überschüssigem Aether, wodurch sich dieser ganz dunkelgelb färbte, während das Wasser völlig farblos wurde, dann entfernte ich das Wasser mittelst eines Hebers und wusch den bromhaltigen Aether mit Wasser aus, um alle anhängende Salzsäure wegzunehmen. Diess Auswaschen darf aber nicht zu lange fortgesetzt werden, und muss alle Mal nur mit sehr wenig Wasser geschehen, denn sonst löst sich allmählig aller Bromäther im Wasser, und durch Unterlassung dieser Vorsicht verunglückten mir drei Versuche; es ist diess auch ein Umstand mit, warum die Bestimmung des Broms auf diese Weise ungenau werden muss, da man wegen der Löslichkeit des Bromäthers in Wasser kein Mittel hat, den Zeitpunct ausfindig zu machen, wo alle Salzsäure ausgewaschen ist. Der so ausgewaschene Bromäther wurde nun mit überschüssigem Kali versetzt, wodurch er völlig farblos wurde, und diese Auflösung von Bromkalium und bromsaurem Kali zur Trockne eingedampft, und dann geglüht, wodurch aller vorhandene bromsaure Kali in Bromkalium verwandelt wurde. Diese Salzmasse wurde dann in Wasser aufgelöst, mit Essigsäure schwach angesäuert, und mit salpetersaurem Silber versetzt. Das erhaltene Bromsilber wurde nun abfiltrirt, ausgesüsst, dann getrocknet und in einem Porcellantiegel bis zum vollständigen Schmelzen erhitzt. Das Resultat hiervon war folgendes:

Versuch I.

100 Gr. Soole gaben 2,065 Gr. Bromsilber.

Versuch II.

100 Gr. Soole gaben 2,541 Gr. Bromsilber.

Das Mittel hieraus ist 2,303 Gr.

Berechnet man aus dem Atomengewicht des Bromsilbers (23,2990), wie viel diese 2,303 Brom enthalten, so findet man 0,9665; es enthielten demnach 1000 Theile Soole 9,665 Brom.

Bei der Bestimmung des Chlors war die des Broms unberücksichtigt gelassen worden, und es gaben da 30 Gr. Soole

5,726 Gr. Chlorsilber, also 100 Gr. Soole 19,0866 Chlorsilber. Werden hiervon die 2,303 Bromsilber abgezogen, so bleibt für das Chlorsilber nur noch 16,783, und diese enthalten 3,9848 Chlor, also 1000 Theile Soole nur 39,848 Chlor.

Werden die erhaltenen Resultate zusammengestellt, so hat man:

| | in 1000 Theilen Soole. |
|---|---|
| Kalkerde . . | 2,499 |
| Talkerde . . | 4,050 |
| Kieselerde . . | 0,070 |
| Natrium . . | 31,067 |
| Schwefelsäure . | 4,050 |
| Chlor . . . | 39,848 |
| Brom . . . | 9,665 |
| Thonerde, Eisenoxyd | in nicht zu bestimmender Menge. |
| | 91,249. |

Diess stimmt nicht ganz mit der früher erhaltenen Gesammtmenge der in der Soole enthaltenen Salze, und die Abweichung rührt jedenfalls daher, dass der Bromgehalt etwas zu hoch ausgefallen, und die Talkerde nicht als solche, sondern als Magnesium in der Soole enthalten ist. Denn nimmt man die bei Bestimmung des Chlors erhaltene Zahl als die Gesammtmenge des Chlors und Broms an, und berechnet aus der Menge der hier erhaltenen Talkerde die des Magnesiums, so erhält man ein, jenem viel näher kommendes Resultat; denn es wären hiernach in 100 Th. Soole:

| | |
|---|---|
| Kalkerde . | 0,249 |
| Magnesium . | 0,248 |
| Kieselerde . | 0,007 |
| Natrium . | 3,106 |
| Schwefelsäure | 0,405 |
| Chlor, Brom . | 4,706 |
| | 8,721. |

Die Gruppirung dieser einzelnen Bestandtheile zu Salzen habe ich unterlassen, da sie ganz willkührlich ist, und füge nur noch hinzu, dass die Soole nach den erhaltenen Resultaten in 100 Theilen 7,797 reines Kochsalz enthält.

## II.

## *Analyse eines doppelt phosphorsauren Bleioxyd-Kalkes,*

von

G. Barruel.

(Ann. de Chimie et de Phys. T. 62. Juin 1836.)

Dieses Mineral wurde von Herrn J. Danhauser gleichzeitig mit dem Bleigummi und dem Dreelit in der Grube von Nussière bei Beaujeu, im Rhone-Departement, aufgefunden, und er hielt es seinen äusseren Eigenschaften nach für eine neue Substanz, der er, im Fall dass eine genauere Untersuchung seine Meinung bestätigen würde, den Namen Nussiërit beilegte.

Der Nussiërit kommt bald in rhomboëdrischen, sehr abgestumpften und beinahe linsenförmigen Krystallen, bald in warzenförmigen Anhäufungen vor; auf dem Bruche ist er splittrig und schwach fett glänzend; seine Farbe ist gelb, und zieht sich bald ins Grüne, bald ins Graue; gepulvert sieht er gelblich weiss aus, und seine Härte ist etwas grösser als die des phosphorsauren Bleies, das er mit Leichtigkeit ritzt.

Sein specifisches Gewicht beträgt bei + 15° 5,0415. Wird er in einem Röhrchen erhitzt, so giebt er kein Wasser, und verliert auch bei Rothglühhitze nichts. Für sich auf der Kohle vor dem Löthrohre behandelt, giebt er eine emailweisse Kugel, die mit kleinen Puncten besetzt ist; mit Borax giebt er ein gelbliches Glas; in Salpetersäure löst er sich leicht und ohne Aufschäumen. Ich machte die Analyse mit der warzenförmigen Varietät, da die anderen sehr selten sind; sie sitzt auf einem durchsichtigen Quarz auf, wovon auch ohne Zweifel die bei der Analyse gefundene Kieselerde herrührt.

| | | Sauerstoff. | |
|---|---|---|---|
| Kieselerde, in kleinen durchsichtigen Körnern, von der Gangart herrührend . | 0,0720 | | |
| Chlorblei . . . . . . . . | 0,0765 | | |
| Bleioxyd . . . . . . . . | 0,4650 | 0,0330 | 0,0675 |
| Kalk . . . . . . . . . | 0,1230 | 0,0345 | |
| Eisenoxydul . . . . . . . | 0,0244 | 0,0055 | |
| Phosphorsäure . . . . . . | 0,1980 | 0,1110 | |
| Arseniksäure . . . . . . . | 0,0406 | 0,0140 | |
| | 0,9995. | | |

Der Sauerstoff findet sich darin auf die Weise vertheilt, dass der des Bleioxyds und Kalks zusammen sich zu dem der Phosphorsäure wie 3:5, und der des Eisenoxyds zu dem der Arseniksäure wie 2:5 verhält. Man kann demnach dieses Mineral zusammengesetzt betrachten aus:

| | | |
|---|---|---|
| Beigemengte Kieselerde . | 0,0720 | |
| Chlorblei . . . . | 0,0765 | $= \ddot{\mathrm{Cl}}\,\dot{\mathrm{Pb}}_3$ |
| Phosphorsaures Blei . . | 0,5640 | $= 7(\ddot{\bar{\mathrm{P}}}\,\dot{\mathrm{Pb}}_3)$ |
| Phosphorsaurer Kalk . | 0,2220 | $= 7(\ddot{\bar{\mathrm{P}}}\,\dot{\mathrm{Ca}}_3)$ |
| Arseniksaures Eisen . | 0,0650 | $= 2(\ddot{\bar{\mathrm{A}}}\,\mathrm{Fl}_2)$ |

Oder auch, wenn man das Chlorblei und arseniksaure Eisen als nicht wesentlich ansähe aus: $(\ddot{\bar{\mathrm{P}}}\,\dot{\mathrm{Pb}}_3) + (\ddot{\bar{\mathrm{P}}}\,\dot{\mathrm{Ca}}_3)$.

Man findet häufig phosphorsaures Blei, das phosphorsauren Kalk enthält, und Hr. Berthier führt in seiner vortrefflichen Probirkunst mehrere an, deren Dichtigkeit von 6,092 bis 7, wechselt, und die von 0,007 bis 0,111 phosphorsauren Kalk enthalten. Die bemerkenswerthe Abweichung, die der Nussiërit hiervon zeigt, veranlasste mich, die vorliegende Abhandlung bekannt zu machen.

---

## III.

## *Auszug aus einer Abhandlung des Herrn Th. v. Saussure über die Anwendung des Bleies zur Eudiometrie.*

(Annales de Chim. et de phys. T. 62. Juin 1836.)

Es ist bekannt, dass, wenn man fein granulirtes Blei befeuchtet und mit Luft schüttelt, es bei der gewöhnlichen Atmosphären-Temperatur den Sauerstoff derselben absorbirt. Diese Eigenschaft hat Herr v. Saussure zur Analyse der Luft benutzt. Er nimmt zu diesem Behufe einen Kolben von 150 bis 250 Cubikcentimeter Inhalt, der durch einen Metallstöpsel luftdicht verschlossen ist, welcher auf eine am obern Theile des Kolbens aufgekittete Fassung geschraubt wird. Von dem granulirten Blei müssen auf ein Gramm 80 bis 100 Körner gehen, und sein Gewicht nahe $^1/_5$ von dem des Wassers betragen, welches der Kolben fasst. Das zum Anfeuchten des Bleies verwendete Wasser muss $^1/_{17}$ vom Gewicht des Bleies betra-

gen; eine grössere oder geringere Menge würde die Oxydation verzögern; dreistündiges anhaltendes Schütteln reicht hin, der Luft allen Sauerstoff zu entziehen. Hr. v. Saussure misst die Menge des absorbirten Sauerstoffs durch das Gewicht des Wassers, welches durch den Atmosphärendruck in den Ballon hineingetrieben wird. Es leuchtet hieraus die Schwierigkeit des Verfahrens ein, allein sie verschwindet in den Händen eines so geschickten Experimentators. Obschon Hr. v. Saussure gesteht, dass es für den gewöhnlichen Gebrauch nicht bequem ist, so findet er es doch genauer als die Eudiometrie mittelst Wasserstoffgases, oder mit Phosphor und Schwefelkalium. Man erinnert sich, dass Humboldt und Gay-Lussac 21,0 Sauerstoff in der Luft gefunden hatten; Dalton 20,7 oder 20,8; Henri 20 bis 21; Thomson 20,0. Hr. v. Saussure behauptet, dass, wenn man zur Luft ihr gleiches Volumen Wasserstoff in dem Volta'schen Eudiometer zusetzt, wie es auch Humboldt und Gay-Lussac gethan hätten, man in der Luft 21 Procent Sauerstoff findet, setzt man aber nur die Hälfte ihres Volumens Wasserstoff hinzu, man nur 20,6 Sauerstoff erhält. Wäre diese Beobachtung genau, so würde sie das Verfahren von Volta verwerflich machen, oder wenigstens seine Zuverlässigkeit bedeutend verringern, denn welches Vertrauen könnte man einem Verfahren schenken, welches je nach den Mengen verschiedene Resultate gäbe? In der That bemerken Humboldt und Gay-Lussac in ihrer Abhandlung über die Analyse der atmosphärischen Luft, dass, wenn der Wasserstoff nur 6 Procent vom Volumen der Luft ausmacht, die Mischung durch den elektrischen Funken durchaus nicht mehr entzündet wird, und dass selbst bei 100 Wasserstoff auf 900 Sauerstoff die Verbrennung des Wasserstoffs nicht vollständig geschieht; bis zu diesem Puncte aber hatten sie die Absorption constant gefunden.

Herr v. Saussure fand, dass das Blei der Luft allen Sauerstoff entzieht, und ihr Volumen um 21,05 verringert; da aber das Blei zu gleicher Zeit die Kohlensäure der Luft absorbirt, deren Menge nach den zahlreichen Versuchen von Hrn. v. Saussure 0,0004 beträgt, so folgt daraus, dass die corrigirte Menge des Sauerstoffs 21,01 auf 100 Theile Luft beträgt.

*Anmerkung von Gay-Lussac.*

Ich benutze diese Gelegenheit, ein eudiometrisches Verfahren anzukündigen, welches mir, wegen seiner Einfachheit und Genauigkeit empfehlungswerth zu sein scheint. Dieses Verfahren besteht darin, den Sauerstoff der Luft durch ein Kupferblech absorbiren zu lassen, das mit Schwefelsäure, Salzsäure oder Essigsäure befeuchtet ist; andere Metalle können ebenfalls angewendet werden. Die Absorption des Sauerstoffs ist nach einigen Stunden vollständig erfolgt, vorzüglich wenn man nicht unterlässt, die Säure auf der Oberfläche des Metalls von Zeit zu Zeit zu erneuern. Die Resultate sind vollkommen vergleichbar und sehr wenig von einander verschieden. Ich denke in Kurzem die Beschreibung dieses neuen eudiometrischen Verfahrens zu veröffentlichen, und dasselbe zur Analyse der Luft anwendbar zu machen. G.-L.

---

## IV.

## *Wirkung des Bleies auf die Arsenik-Schwefelverbindungen des Eisens, Kobalts, Nickels und Kupfers,*

von

Berthier.

(Annales de Chimie et de Physique T. 62. Juin 1836.)

Wird der Misspickel, oder Arsenik-Schwefeleisen F A S, aus:

| | | |
|---|---|---|
| Eisen | . | 0,335 |
| Arsenik | . | 0,465 |
| Schwefel | . | 0,200 |
| | | 1,000 |

bestehend, bei 150° in einem mit Kohle ausgefütterten Schmelztiegel mit etwas Borax erhitzt, so verliert er 0,45 seines Gewichts, und wandelt sich in einen krystallinischen, spröden und schwach gelb grauen Stein um, der sehr magnetisch ist. Behandelt man diesen Stein mit concentrirter siedender Salzsäure, so wird er davon leicht angegriffen; es entbindet sich viel Schwefelwasserstoff, und sobald sich die letzten Antheile Schwefel abgeschieden haben, bleibt ein aus kleinen, grau-schwarzen Schuppen bestehender Rückstand von Arsenikeisen $F_2$ A zurück, der

| | | |
|---|---|---|
| Eisen | . . | 0,59 |
| Arsenik | . . | 0,41 |

enthält.

Lässt man dann aber die Einwirkung der Salzsäure bei Siedehitze fortgehen, so wird dieses Arsenikmetall selbst unter Entwickelung von Wasserstoff zersetzt, und wandelt sich zuletzt in eine andere zwei Mal mehr Arsenik haltende Arsenikverbindung, F A, um, die nun nicht weiter zersetzt wird und aus:

| | | |
|---|---|---|
| Eisen | . . | 0,419 |
| Arsenik | . | 0,581 |

besteht.

Die Hälfte des Eisens, welches die Arsenikverbindung $F_2$ A enthielt, löst sich also in Salzsäure, ohne dass eine merkliche Menge von Arsenik frei wird.

Wird der Misspickel geschmolzen, so verliert er die Hälfte seines Schwefels (0,10) und drei Viertel Arsenik (0,351), was 0,234 Realgar $\overset{''}{A}$ und 0,117 Arsenik entspricht. Setzte man hierzu ¼ Atom Schwefelkies, der bei einer höheren Temperatur Schwefel abgiebt, und sich in einfach Schwefeleisen umwandelt, so würde aller Arsenik, der sich sublimirte, nur Schwefelarsenik sein. Der Stein, den man erhält, besteht aus:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Eisen | . . | 0,6090 | — 4 At. |
| Arsenik | . . | 0,2095 | — 1 - |
| Schwefel | . | 0,1815 | — 2 - |
| | | 1,0000 | |

und muss als aus 1 Atom basischen Arsenikeisen $F_2$ A (0,515) und 2 Atomen einfach Schwefeleisen G S (0,485) bestehend angesehen werden.

Bei Zusatz von Blei erleidet dieses Resultat eine merkliche Abänderung, denn wurden:

| | |
|---|---|
| 10 Gr. | reiner Misspickel |
| 60 - | sehr fein granulirtes Blei |
| 70 | |

in einem Schmelztiegel bei 150° erhitzt, so erhielt ich einen König, dessen Gewicht 37 Gr. betrug, und auf dem ein Stein lag, der sich sehr leicht davon trennen liess, und 5 Gr. wog. Der Verlust durch Verflüchtigung betrug demnach 18 Gr.

Der Bleikönig war etwas spröde, von körnigem Bruche und grauschwarzer Farbe. Er enthielt:

| | |
|---|---|
| Arsenik . | 0,75 Gr. |
| Schwefel . | 0,12 - |

und es fand sich nicht die geringste Spur von Eisen darin. Der Stein war derb, körnig oder schwach krystallinisch, von gelblich aschgrauer Farbe, und weniger dunkel als der vorhergehende Stein, und sehr magnetisch. Er war zusammengesetzt aus:

| | | |
|---|---|---|
| Eisen . . | 3,35 — | 0,67 Gr. |
| Arsenik . | 1,25 — | 0,25 - |
| Schwefel . | 0,40 — | 0,08 - |
| | 5,00. | 1,00. |

Wurde er längere Zeit mit concentrirter Salzsäure sieden gelassen, so blieb die Hälfte seines Gewichts Arsenikverbindung F A, in Gestalt eines schwarzen Pulvers zurück. Diese Zusammensetzung entspricht 0,216 einfach Schwefeleisen, 0,610 Arsenikeisen $F_2$ A und 0,174 überschüssigem Eisen. Wenn 0,10 Schwefel und 0,23 Arsenik darin wäre, so würde 1 Atom des Steins 1 Atom Eisen enthalten, und seine Zusammensetzung sich genau durch 1/4 Atom einfach Schwefeleisen F S (0,267), 1/4 Atom basisches Arsenikeisen $F_2$ A (0,565) und 1/4 Atom Eisen, F (0,167), oder vielmehr 1/4 Atom einer basischen Arsenikverbindung $F_3$ A (0,733) ausdrücken lassen. Allein es ist wahrscheinlich, dass die Menge Schwefel, die sich verflüchtigt, grösser oder geringer wird nach Maassgabe der zu dem Misspickel zugesetzten Menge Blei.

Die bei dem Versuche verflüchtigten Substanzen betragen ungefähr 1,5 Gr. Schwefel, 2,7 Gr. Arsenik und 13,8 Gr. Blei, woraus hervorgeht, dass mehr als ein Drittel des sublimirten Bleies sich als Bleiglanz entbindet. Das Blei äussert sowohl auf das Arsenik- als Schwefeleisen eine zersetzende Einwirkung; da aber das Schwefelblei viel flüchtiger als das Arsenikmetall ist, so bleibt in dem Bleikönig eine weit grössere Menge Arsenik als Schwefel. Endlich zeigt auch der Versuch noch, dass das Arsenikschwefeleisen sich durchaus nicht mit dem Blei vermischt.

Es ist bekannt, dass der Glanzkobalt ein Mineralkörper ist, der hinsichtlich seiner atomistischen Zusammensetzung dem Misspickel entspricht. In vollkommen reinem Zustande würde dieser Körper enthalten:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Kobalt . | 0,354 | — | 1 At. |
| Arsenik . | 0,453 | — | 1 - |
| Schwefel . | 0,193 | — | 1 - |
| | 1,000. | | |

Allein in diesem Zustande findet er sich niemals, und zu Tunaberg, wo die schönsten Stücke vorkommen, ist er immer noch mit einer ziemlich grossen Menge Schwefelkies und einer geringen Menge Kupferkies gemengt. Erhitzt man das Erz von Tunaberg sehr stark, so verliert es 0,30 bis 0,40 seines Gewichts, und es entbindet sich Schwefelarsenik daraus, dessen Menge um so grösser ist, je höher und anhaltender die Temperatur war. Aus den angestellten Versuchen geht hervor, dass der Glanzkobalt sich anfangs, und zwar ziemlich leicht, (bei 150° Pyr.) in Arsenikschwefelmetall $C_2$ A S umwandelt, welches zusammengesetzt wäre aus:

| | |
|---|---|
| Kobalt . | 0,523 |
| Arsenik . | 0,334 |
| Schwefel . | 0,143 |
| | 1,000 |

und 0,322 Realgar dabei verliert. Aber diese Arsenikschwefelverbindung zersetzt sich bald selbst, doch nicht wie der Misspickel, bei dem Arsenik frei wird, sondern es scheidet sich im Gegentheil Schwefel ab und sie verwandelt sich zuletzt in eine basische Arsenikverbindung $C_2$ A, die aus:

| | |
|---|---|
| Kobalt . | 0,611 |
| Arsenik . | 0,389 |

besteht.

Indessen scheint es, dass die Umbildung nur unter Mitwirkung einer sehr starken und anhaltenden Hitze vollständig vor sich gehen kann, denn bei allen mit dem tunaberger Erz gemachten Versuchen betrug die geringste Menge Schwefel, welche ich in der geschmolzenen Masse fand, niemals unter 0,05 bis 0,06.

Das Blei bedingt dagegen durch die Wirkung, welche es auf den Schwefel hat, sehr leicht die Umbildung des Glanzkobalts in beinahe reine basische Arsenikverbindung; es genügt hierzu selbst eine Temperatur von 50° Pyr., aber bei dieser Temperatur bleibt ein Theil des Steins hier und da in dem Bleie eingemengt, wie gross auch die angewandte Menge dieses letzteren sein mag. Diese Mengung kann man sehr gut mittelst

der Loupe sehen, und es ist da sehr leicht zu erkennen, dass die inneren Theile des Königs weniger damit geschwängert sind, als die öberen Theile. Was den Stein anlangt, so enthält er nicht die geringste Spur von Blei; er ist derb, spröde, von sehr glänzendem und silberweissem muschligem Bruch. Es scheidet sich eine um so grössere und reinere Menge aus, je höher die Temperatur ist, bei der man den Versuch macht, und bei 150° Pyr. ist die Scheidung beinahe vollständig, wie man aus nachstehendem Versuche sieht. Wurden nämlich:

| | |
|---|---|
| 100 Gr. | sehr fein granulirtes Blei |
| 20 - | Tunaberger Erz |
| 120 | |

in einem Schmelztiegel bis 150° erhitzt, so erhielt ich einen König, der 92,50 Gr. wog, und aus 79,6 Gr. Blei und 12,9 Gr. Stein bestand, woraus hervorgeht, dass sich 7,1 Gr. Schwefel und Arsenik und 20,4 Gr. Blei oder $1/_5$ von dem Angewandten haben verflüchtigen müssen.

Das Blei fand ich zusammengesetzt aus:

| | | |
|---|---|---|
| Kobalt . | 0,574 Gr. | — 0,0072 |
| Eisen . | 0,076 - | — 0,0009 |
| Kupfer . | 0,079 - | — 0,0009 |
| Arsenik . | 1,733 - | — 0,0218 |
| Schwefel . | 0,220 - | — 0,0028 |
| Blei . . | 76,918 - | — 0,9664 |
| | 79,600. | 1,0000. |

Der Stein enthielt:

| | | |
|---|---|---|
| Kobalt . | 5,972 Gr. | — 0,4641 |
| Eisen . | 1,274 - | — 0,0993 |
| Kupfer . | 0,124 - | — 0,0079 |
| Arsenik . | 4,438 - | — 0,3438 |
| Schwefel . | 0,154 - | — 0,0124 |
| Quarz . | 0,938 - | — 0,0633 |
| | 12,900. | 0,9908. |

Der Quarz war in kleinen krystallinischen Körnern in das Erz eingesprengt, und hatte nicht von demselben getrennt werden können.

In dem Steine sind auf 1 Atom Arsenik und Schwefel beinahe 2 Atome Kobalt und Eisen.

Wird das Erz, welches noch ungefähr 0,10 Schwefel enthält, vorher geschmolzen, so giebt es auch eine beinahe

reine basische Arsenikverbindung, wenn man es bei einer Temperatur von 50 bis 60 Pyrometergraden mit Blei erhitzt.

Der Haarkies N A S kommt in der Natur vor; allein dieses Mineral ist zu selten, als dass man es zu Versuchen im Laboratorio verwenden könnte; und er erleidet wahrscheinlich bei der blossen Wärme dieselbe Zersetzung wie der Misspickel; denn wurden bei 150° Pyr. in einem Schmelztiegel

| | | | |
|---|---|---|---|
| 5,15 Gr. | Schwefelnickel . | N S | — 1 At. |
| 5,45 - | reines Arseniknickel | $N_2$ A | — 1 - |
| 10,60 | | | |

erhitzt, so erhielt ich einen König, der wenigstens 10,15 Gr. wog; woraus hervorgeht, dass der Verlust höchstens 0,45 Gr. oder 0,4 Gr. betrug. Das Arsenik- und das Schwefelmetall hatten also nicht merklich auf einander reagirt, und die geschmolzene Masse musste, wie bei dem Misspickel, eine Verbindung von Schwefelmetall mit basischem Arsenikmetall sein.

Das Blei jedoch wirkt weit stärker auf den Haarkies als auf den Misspickel und selbst auf den Glanzkobalt. In einem Schmelztiegel wurden bei 150° Pyr.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 5 Gr. Schwefelnickel, N S enthaltend . | Schwefel | 1,77 | |
| | Nickel . | 3,23 | 6,29 |
| 5 Gr. basisches Arseniknickel $N_2$ A enthaltend | Nickel . | 3,06 | |
| | Arsenik | 1,94 | |
| 50 Gr. fein granulirtes Blei | | | |
| 60 | | | |

erhitzt; der erhaltene König wog 37,18 Gr., und bestand aus 30,90 Gr. Blei und 6,29 Gr. Stein.

Das Blei enthielt:

| | | |
|---|---|---|
| Nickel . . | 1,370 Gr. | — 0,0444 |
| Arsenik . . | 0,366 - | — 0,0120 |
| Schwefel . . | 0,428 - | — 0,0136 |
| Blei . . . | 32,606 - | — 0,9255 |
| Eingemengte Kohle | 0,130 - | — 0,0042 |
| | 39,900. | 1,0000. |

Der Stein enthielt:

| | | |
|---|---|---|
| Nickel . . . | 5,103 Gr. | — 0,8100 |
| Arsenik . . | 0,933 - | — 0,1480 |
| Schwefel . . | 0,128 - | — 0,0204 |
| Eingemengter Sand | 0,106 - | — 0,0160 |
| | 6,270 Gr. | 0,9944. |

Man sieht hieraus, dass sich ein basisches Arsenikmetall

$N_7$ A gebildet hatte, in dem nur eine sehr kleine Menge Schwefelmetall N S geblieben war, und dass ungefähr $^2/_9$ dieses basischen Arsenikmetalls in dem Bleie eingeschmolzen blieben. Es verflüchtigte sich bei der Operation 1,214 Gr. Schwefel, 0,640 Gr. Arsenik und 2,97 Gr. Blei.

Wenn man die entschwefelnde Wirkung kennt, die das Blei auf das Arsenikschwefelnickel äussert, so wird man sich nicht wundern, dass das Arsenikmetall $N_2$ A und der Bleiglanz sich nicht gegenseitig zersetzen: diese beiden Substanzen können sich selbst nicht verbinden, und wenn man sie zusammen bis zum Schmelzen erhitzt, so schwimmt der grösste Theil des Arsenikmetalls oben auf, während nur eine kleine Menge in der Masse des Bleiglanzes eingemengt bleibt.

Das Arseniknickel $N_2$ A wird bei einer Hitze von 60 Pyrometergraden keineswegs vom Blei verändert, und es scheidet sich beim Schmelzen so aus, dass man nur Spuren von Blei darin findet, und letzteres seine ganze Dehnbarkeit beibehält.

Die Fahlerze sind Mineralien, die gewöhnlich in hohem Preise stehen, weil sie viel Kupfer enthalten, und oft auch reich an Silber sind. Um dieses letztere Metall daraus zu gewinnen, schmelzt man sie am gewöhnlichsten mit bleihaltigen Substanzen, um durch eine Reihe mehr oder weniger verwikkelter Operationen, silberhaltiges Blei, das man cupelliren kann, und kupferhaltige Steine zu erhalten, die so wenig als möglich noch Silber enthalten.

Es ist deshalb zur Vervollkommnung der metallurgischen Theorien vom höchsten Interesse, mit Genauigkeit zu wissen, welche Wirkung das Blei auf diese Mineralien äussert. Dieser Grund bestimmte mich, die folgenden hierauf Bezug habenden Versuche vorzunehmen.

Man weiss, dass die Fahlerze grössten Theils Schwefelverbindungen des Kupfers, Eisens, Zinks und Silbers mit Schwefelarsenik und Schwefelantimon $\overset{\prime\prime\prime}{\bar{A}}$ $\overset{\prime\prime\prime}{\bar{S}}b$ sind, in denen diese verschiedenen Elemente sich in sehr veränderlichen Verhältnissen finden, jedoch so, dass sie immer der von Heinrich Rose entdeckten Formel $(F, Z)(\overset{\prime\prime\prime}{\bar{A}}, \overset{\prime\prime\prime}{\bar{S}}b) + 2(\overset{\prime}{C}, \overset{\prime\prime}{\bar{A}}g)(\overset{\prime\prime\prime}{\bar{A}}, \overset{\prime\prime\prime}{\bar{S}})$ entsprechen. In einigen ist das Schwefelarsenik vorwaltend, während dagegen in anderen das elektro-negative Element und das

Schwefelantimon beinahe rein ist. Ich stellte den Versuch mit einem Antimonerz aus Pasco in Peru, mit der Arsenik haltenden Varietät von Sainte-Marie-aux-Mines (Ober-Rhein) und zwei antimonhaltigen Varietäten an, die sich in den mittäglichen Gegenden von Frankreich finden.

Ich erhitzte zu diesem Behufe in einem Schmelztiegel bei der Hitze der Eisenprobe 10 Gr. eines antimonhaltigen und sehr silberreichen Fahlerzes aus der Grube von Pasco in Peru, und da der angewandte Schliech mit 0,36 bis 0,40 Gangart gemengt war, so setzte ich 2 Gr. Borax hinzu. Der erhaltene König wog 9,50 Gr. und bestand aus drei verschiedenen Substanzen: 1) aus einer glasartigen, undurchsichtigen und grasgrünen Schlacke, die 5,95 Gr. wog; 2) aus einem Steine, der dem Ansehen nach dem Schwefelkupfer ähnlich war, und 1,85 Gr. wog; 3) aus einer spröden Speise, die einen glänzenden, silberweissen, und das Licht violett reflectirenden Bruch hatte; ihr Gewicht betrug 2 Gr. Die 10 Gr. des Erzes hatten also 3,85 Gr. metallische Substanzen gebildet, und der Verlust durch Verflüchtigung musste ungefähr 2 Gr. betragen, und zwar aus Schwefel und Antimon bestehen. Die Speise und der Stein wurden einzeln auf Silber geprüft.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Die Speise gab | . | 0,67 Gr. | — | 0,335 |
| Der Stein | - . | 0,12 - | — | 0,064. |

Hiernach enthielt das Mineral 0,079 Silber. Beim Schmelzen bildete sich eine Speise, die beinahe aus gleichen Theilen Silber, Kupfer und Antimon bestand, und ein kupferhaltiger Stein, der nur $^2/_{11}$ des ganzen Silbers enthielt. Erhitzt man das Fahlerz von Sainte-Marie bis zur Weissglühhitze, so verliert es zum wenigsten $^1/_4$ seines Gewichts; es entbindet sich Arsenik, und die geschmolzene Masse, die sich dem Ansehen nach wenig von dem Mineral selbst unterscheidet, enthält nur noch 0,03 oder 0,04 davon; unterwirft man es aber der Hitze der Eisenproben, so verliert es beinahe seine ganze Menge Schwefelarsenik, und es entstehen zwei neue Verbindungen, die nicht genau von einander getrennt werden können, wovon man jedoch ziemlich reine Bruchstücke sammeln kann, um die Ermittelung ihrer genauen Zusammensetzung möglich zu machen.

Die erste, welche den inneren Theil des Königs ausmacht,

ist krystallinisch, von schön silberweisser Farbe und sehr glänzend; sie ist eine wirkliche Kupferspeise; ihr Gewicht übersteigt nicht 0,08 bis 0,09 des Gewichts vom angewandten Fahlerze. Die zweite ist eine graue, fast schwarze Schlacke, ohne Glanz, mit körnigem Bruche, und beinahe ohne alle Anzeichen von Krystallisation; in dieselbe sind hier und da kleine Theilchen von Speise eingesprengt.

Die Zusammensetzung der Speise fand ich:

| | | |
|---|---|---|
| Kupfer | . | 0,303 |
| Eisen . | . | 0,021 |
| Zink . | . | 0,009 |
| Silber . | . | 0,022 |
| Antimon | . | 0,582 |
| Arsenik | . | 0,019 |
| Schwefel | . | 0,036 |
| | | 0,992. |

Diess ist ein Kupferantimon C Sb, gemengt mit $\frac{1}{8}$ seines Gewichts Schwefeleisen, Schwefelzink, Schwefelsilber und Schwefelarsenik. Sie enthält $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{6}$ des in dem rohen Minerał enthaltenen Silbers.

Der Stein bestand aus:

| | | |
|---|---|---|
| Kupfer | . | 0,508 |
| Eisen . | . | 0,058 |
| Zink . | . | 0,130 |
| Silber . | . | 0,015 |
| Antimon | . | 0,026 |
| Arsenik | . | 0,010 |
| Schwefel | . | 0,249 |
| | | 0,996, |

eine Zusammensetzung, die durch die Formel $7\acute{C} + 4\acute{Z} + 2\acute{F}$ ausgedrückt werden kann, wobei aber eine kleine Menge Antimon und Arsenik unberücksicktigt gelassen ist.

Wenn man also das Erz von Sainte-Marie bei einer hinreichend hohen Temperatur erhitzt, so tritt die Erscheinung ein, dass gegen das Ende der Operation hin das Antimon die Rolle eines elektro-negativen Elementes spielt, indem es das Schwefelkupfer zersetzt, und ein Kupferantimon bildet. Man kommt hierdurch auf die Vermuthung, dass das Resultat mit anderen analogen Erzen dasselbe sein, und sich eine bestimmte Menge einer Antimonverbindung bilden würde, die der in dem Erze enthaltenen Menge Antimon entsprechen würde. Behan-

delte man auf diese Weise das Fahlerz von Sainte-Marie, und schmelzte man es zum Beispiel in einem Hohofen, so würden wenigstens $^{9}/_{10}$ des Kupfers in dem Steine bleiben, der übrigens nur sehr wenig Antimon enthalten würde, während beinahe die ganze Menge dieses letzteren Metalles in die Speise übergehen, und höchstens $^{1}/_{10}$ des in dem Erze enthaltenen Kupfers mit sich nehmen würde. Da es beinahe unmöglich ist, Kupfer, welches Antimon enthält, vollständig zu reinigen, so begreift man leicht, welchen Vortheil man aus diesem Verfahren würde ziehen können, da sich die Schwierigkeit der Reinigung nur auf $^{1}/_{10}$ des ganzen Kupfers erstreckte. Allein das Blei giebt, wie man es nachher sehen wird, ein noch viel einfacheres Mittel ab, die Trennung des Antimons vom Fahlerz zu bewirken, wobei nur ein kleiner Theil Kupfer verloren geht.

Ein Versuch, den ich schon in einer Abhandlung mitgetheilt habe, die ich über die Behandlung des Fahlerzes von Sainte-Marie zu Poullaouen bekannt machte, den ich aber noch ein Mal hier anzuführen genöthigt bin, gab mir folgende Resultate: Wurden

10 Gr. unvollkommen geschlemmtes Erz von Sainte-Marie
25 - Blei
———
35

bis zur Weissglühhitze in einem gewöhnlichen, doch bedeckten Schmelztiegel erhitzt, so erhielt ich einen spröden Bleikönig, und oben darauf einen Stein, der mit einer dünnen Schicht einer braunen glasigen Schlacke bedeckt war. Das Blei wog 17,5 Gr. und der etwas blasige Stein 11,5 Gr.

Das Blei war spröde, von körnigem Bruche und grauschwarzer Farbe; es enthielt:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Kupfer . | 0,48 Gr. | — | 0,0274 |
| Antimon . | 0,25 - | — | 0,0173 |
| Arsenik . | 0,55 - | — | 0,0313 |
| Schwefel . | 0,10 - | — | 0,0060 |
| Blei . . | 16,12 - | — | 0,9180 |
| | 17,50 Gr. | | 1,0000. |

Der Stein war lamellenförmig und glich dem Bleiglanz. Er bestand aus:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Kupfer . . . | 2,20 Gr. | — | 0,191 |
| Blei. . . . | 6,70 - | — | 0,583 |
| Schwefel . . | 1,60 - | — | 0,139 |
| Anhängende Schlacke | 1,00 - | — | 0,087 |
| | 11,50 Gr. | | 1,000. |

Er enthielt beinahe $1/3$ des in dem Erze enthaltenen Silbers, jedoch nicht die geringste Spur von Antimon oder Arsenik. Das Eisen und Zink, so wie eine kleine Menge Kupfer waren während des Versuchs durch die oxydirende Wirkung der Luft in die Schlacken übergegangen. Bei diesem Versuche hatte das Blei vollständig das Schwefelarsenik und Schwefelantimon zersetzt, und es war höchstens $1/8$ des ganzen Kupfers mit dem ganzen Antimon und der Menge Arsenik, welche sich nicht als Schwefelmetall verflüchtiget hatte, in dieses Metall mit übergegangen.

Um die Wirkung dieser Reaction noch augenscheinlicher zu machen, erhitzte ich bei 50 Pyrometergraden in einem unbedeckten Schmelztiegel ein Gemeng von:

| | |
|---|---|
| 20 Gr. | schon bei einer hohen Temperatur geschmolzenem Erz von Sainte-Marie |
| 60 - | granulirtem Blei |
| 80 | |

und die Resultate waren denen des vorhergehenden Versuchs analog; ich fand in dem Blei:

| | |
|---|---|
| Kupfer . | 0,0080 |
| Silber . | 0,0040 |
| Antimon . | 0,0195 |
| Arsenik . | 0,0072 |
| Schwefel . | 0,0010 |
| Blei . . | 0,9603 |
| | 1,0000, |

und in dem Steine:

| | | |
|---|---|---|
| Kupfer . . . | 0,314 | . 8 At. |
| Eisen . . . | 0,062 | 2 - |
| Zink . . . | 0,004 | (Eisen + Zink) |
| Verbundnes Blei | 0,386 | . 3 - |
| Schwefel . . | 0,189 | . 9 - |
| Eingemengtes Blei | 0,034 | |
| | 0,989, | |

ohne Antimon und Arsenik. Die Zusammensetzung dieses Steins wird genau durch die Formel 2(F, Z) S + 3 P S + 4 C S ausgedrückt. Bei diesem Versuche fand sich das Kupfer beinahe

vollständig von dem Antimon getrennt, was zu der Vermuthung führt, dass das Kupfer, welches in dem Bleie bleibt, sich darin nur mechanisch und unregelmässig und wahrscheinlich als Schwefelmetall eingemengt findet.

In Corbières, einem Orte im Departement Aveyron, findet sich ein antimonhaltiges und sehr silberreiches Fahlerz, welches dadurch bemerkenswerth ist, dass das Antimon, welches es enthält, als Schwefelmetall $\dot{\dot{\dot{S}}}b$ darin zu sein scheint, und ich fand es in der That zusammengesetzt aus:

| | | |
|---|---|---|
| Kupfer | . | 0,343 |
| Silber . | . | 0,008 |
| Zink . | . | 0,063 |
| Eisen . | . | 0,017 |
| Antimon | . | 0,250 |
| Arsenik | . | 0,015 |
| Schwefel | . | 0,253 |
| Quarz | . | 0,032 |
| | | 0,981. |

Nähme man nun an, dass das Antimon als einfach Schwefelmetall $\dot{\dot{\dot{S}}}b$ darin enthalten wäre, so würde man 0,01 Schwefel zu viel haben:

10 Gr. dieses Minerals bis zu 60° Pyr. erhitzt mit
30 - granulirtem Blei
40

gaben: einen König, der 24,8 Gr. wog und
einen Stein, der 12,7 - -
37,5.

Das Ganze war mit einer dünnen Schicht einer braunen Schlacke bedeckt; hieraus sieht man, dass die Verflüchtigung beinahe Null gewesen war. Das Blei war sehr spröde, und konnte nicht ohne einen Zusatz von reinem Blei cupellirt werden. Es enthielt:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Antimon | . | 2,20 Gr. | — | 0,088 |
| Kupfer | . | 0,60 - | — | 0,024 |

ein wenig Schwefel, dessen Menge ich nicht bestimmte, und eine Spur von Arsenik. Es gab bei der Probe 0,06 Gr. oder 0,0025 Silber.

Der Stein glich dem Bleiglanz, und es war diess eine Verbindung von doppelt Schwefelblei und Kupfer, in dem noch ungefähr 0,015 Schwefelantimon blieb. Er gab bei der Probe 0,025 Gr., oder 0,002 Silber. Hieraus sieht man, dass er et-

was mehr als $1/4$ des in dem Erze enthaltenen Silbers enthielt. Ueberhaupt sah ich bei diesen Versuchen immer, dass das Silber sich zwischen dem Steine und dem Blei beinahe im Verhältniss ihrer Massen theilt; behandelte man im Grossen das Erz von Corbières auf die angegebene Weise, so würde demnach mit dem Antimon in dem Bleie nur $1/15$ Kupfer bleiben, und diese Menge Kupfer würde man noch beinahe vollständig von dem Antimon abscheiden können; denn unterwürfe man das Blei der Cupellation, so würde sich zuerst eine grosse Menge Abstrich bilden, welcher alles Antimon mit nur sehr wenig Kupfer mitnehmen würde, während der grösste Theil dieses Metalls sich in dem Bleie wieder finden würde, nachdem alles Antimon verschlackt wäre. Da die Abstriche sehr reich an Antimon sind, so würden sie, wenn sie in den Reductionsofen kämen, unmittelbar eine Legirung liefern, welche sehr geeignet wäre, zur Verbesserung der Buchdruckerlettern zu dienen.

Die Bournonite, welche dreifache Schwefelmetalle des Kupfers, Bleies und Antimons und oft silberhaltig sind, werden mit Blei auf dieselbe Weise wie die eben erwähnten Fahlerze zersetzt.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 10 Gr. von Mourgis (Dep. Aveyron) und | | | |
| 30 - granulirtes Blei | | | |
| 40 | | | |
| | gaben: sprödes Blei . | 28,30 Gr. | |
| | Stein . | 8,42 - | |
| | | 36,72. | |

Der Verlust durch Verflüchtigung und Oxydation war demnach nicht mehr als 3,28 Gr. gewesen.

Das Blei war sehr spröde. Es enthielt 0,50 Antimon und ein wenig Schwefel, aber kein Kupfer. Der Stein enthielt ungefähr 0,02 seines Gewichts Schwefelantimon.

Endlich unterwarf ich noch ein silberhaltiges Kupfererz, welches sich zu Sainte-Marie im Departement Aude findet, der Behandlung mit Blei; diess Erz schien ein Gemeng von Bournonit und antimonhaltigem Fahlerz zu sein.

| | | |
|---|---|---|
| 10 Gr. dieses Minerals und | | |
| 30 - granulirtes Blei | | |
| 40 | | |
| | gaben: Blei . | 23,8 Gr. |
| | Stein . | 11,0 - |
| | | 34,8. |

Das Blei enthielt höchstens ungefähr 0,06 Antimon und 0,01 Kupfer, und es gab bei der Probe 0,033 Gr, oder 0,00137 Silber.

Der Stein enthielt nicht mehr als ein halbes Procent Antimon, und gab bei der Probe 0,009 Gr., oder 0,00081 Silber, diess ist $\frac{1}{5}$ des ganzen Silbers 0,042 Gr.

Bei dem zu Poullaouen im Grossen angestellten Verschlakkungsversuche (Ann. de Chimie LX, S. 381) des Fahlerzes vom Ober-Rhein, spielte die zersetzende Wirkung des Bleies auf das Schwefelantimon und Schwefelarsenik eine grosse Rolle, bei dieser Operation jedoch brachte man gleichzeitig diese Wirkung und die oxydirende der Luft mit ins Spiel; nun aber ist es augenscheinlich, dass es auf andere Art besser gehen würde, um unmittelbar die grösstmöglichste Menge Kupfer von den antimon- und arsenikhaltigen Substanzen abzuscheiden; ein Umstand, nach dem man hauptsächlich streben muss. Meiner Ansicht nach wäre es besser, das Erz unter Zusatz von 3 oder 4 Theilen Blei mit der nicht oxydirenden Flamme auf dem Reverberirherde oder im Cupellirofen zu schmelzen, den Stein, sobald er sich gebildet hat, wegzunehmen, und mit der Cupellation des Bleies zu endigen, dann für sich 1) den Stein langsam zu rösten und allmählig zu reduciren, um das Kupfer als Schwefelmetall und das Silber als eine Verbindung mit Blei daraus zu gewinnen, und 2) die Abstriche zu reduciren u. s. w.

Hätte man ein nicht bleihaltiges, mit kleinen Theilchen der Gangart untermengtes Fahlerz, das schwierig zu schlemmen wäre, in Arbeit zu nehmen, so würde es vortheilhaft sein, dasselbe zuerst roh in einem Krummofen zu schmelzen, und dann es auf die angegebene Weise mit Blei zu behandeln. Auf diese Weise würde man nicht nur den grössten Theil des Schwefelarseniks austreiben, und es von seiner Gangart trennen, sondern würde auch bei der nachherigen Behandlung weniger Blei nöthig haben, während zu gleicher Zeit die erhaltenen Steine weit weniger bleihaltig, als die sein würden, welche sich gebildet hätten, wenn man mit dem rohen Erze gleich so verfahren wäre.

Die zwei Versuche, die ich weiter unten anführen will, beweisen, dass das Schwefelkupfer nur eine sehr schwache

Verwandtschaft zum Schwefelantimon und vorzüglich zum Schwefelkupfer hat.

Ich erhitzte in einem mit Kohle ausgefütterten Schmelztiegel bei 150° Pyr.:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 At. Schwefelkupfer | 9,9256 Gr. enthalt. | Kupfer | 7,91 Gr. | 2 At. |
| | | Schwefel | 2,01 - | 4 - |
| 1 - Schwefelantimon | 22,1640 - - | Schwefel | 6,08 - | |
| | | Antimon | 15,13 - | 2 - |
| Borax | 2,000 | | | |
| | 34,0896 | | | |

und erhielt einen metallischen König, der 17,30 Gr. wog, und eine glasige emailleartige Schlacke, deren Gewicht 1,04 Gr. betrug. Der König war gleichmässig, derb, ohne Blasen, sehr spröde, von lamellenförmigem Bruche und grau-blauer Farbe. Nach der Menge Schwefel, die ich darin fand, musste er bestehen aus:

| | |
|---|---|
| Kupfer . . | 7,91 Gr. |
| Antimon . . . | 7,49 - |
| Schwefel . . | 1,90 - |
| | 17,30 - |

Eine Zusammensetzung, die sich sehr der nähert, welche man bei der Verbindung von 2 Atomen Kupfer mit 1 Atom Antimon, und 1 Atom Schwefel erhalten würde. Denn es würde diese Verbindung enthalten:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Kupfer . | 7,91 Gr. — | 0,4349 | 2 At. |
| Antimon . | 8,06 - — | 0,4535 | 1 - |
| Schwefel . | 2,01 - — | 0,1116 | 1 - |
| | 17,98 - | 1,0000. | |

Nimmt man diese Zusammensetzung an, so würde daraus folgen, dass sich auf 3 Atome Schwefel nur 1 Atom Antimon verflüchtigt hätte, und also die Hälfte des Schwefelantimons zersetzt worden wäre.

Ueber die Natur des Königs kann man nur zwei Vermuthungen aufstellen; entweder ist er ein Gemeng von Schwefelkupfer und metallischem Antimon, oder eine dreifache Verbindung von Schwefelkupfer, Schwefelantimon und Antimonkupfer. Sein vollkommen homogenes Ansehen macht die erste Vermuthung wenig wahrscheinlich, da man weiss, dass überhaupt die schwefelhaltigen Steine sich ziemlich leicht von den reinen Metallen trennen lassen. Nimmt man die letztere an, so ist die Annahme sehr natürlich dass sich das Kupfer zu gleichen

Theilen zwischen dem Antimon und dem Schwefel getheilt hat, und dann ist die Zusammensetzung des Königs:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 3 At. | Schwefelkupfer | ($C_2$ S) | 0,2733 |
| 1 - | Schwefelantimon | ($Sb_2$ $S_3$) | 0,2069 |
| 2 - | Antimonkupfer | ($C_3$ $Sb_2$) | 0,5198 |
| | | | 1,0000. |

Es ist wahrscheinlich, dass, wenn man zu dem Gemeng sehr basische Schwefelmetalle, wie Schwefeleisen oder Schwefelzink gesetzt hätte, sich ein Stein gebildet haben würde, von dem sich das Antimonkupfer abgeschieden hätte.

Ich schmolz in einem mit Kohle ausgefütterten Tiegel wie früher:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1 At. | Schwefelkupfer | ($C_2$ S) | 9,9256 Gr. |
| 1 - | Operment | ($A_2$ $S_3$) | 15,4358 - |
| | Borax | | 2,0000 - |
| | | | 27,3614 Gr., |

wobei ein metallischer König blieb, der 10,25 Gr. wog, und auf dem eine Schlacke lag, deren Gewicht nicht mehr als 6,85 Gr. betrug. Der König hatte gänzlich das Ansehen von Schwefelkupfer; beim Bruche jedoch fand ich in seinem Innern einen kleinen Kern, der 0,45 Gr. bis 0,50 Gr. wog, und ganz verschieden davon war. Er zeigte auf der Oberfläche die rothe Farbe des Kupfers, aber im Innern war er von ziemlich glänzender, weissgrauer Farbe, was von Arsenikkupfer oder Arsenik-Schwefelkupfer herrühren musste. Was endlich den Stein, der 9,80 Gr. bis 9,75 Gr. wog, anlangt, so war dieser ganz reines Schwefelkupfer, in dem ich nicht die geringste Spur von Arsenik fand.

Man sieht aus diesem Versuche, dass sich das Schwefelarsenik weit leichter noch vom Schwefelkupfer als das Schwefelantimon trennt, und es rührt diess wahrscheinlich von seiner grossen Flüchtigkeit her.

---

## V.

## *Ueber den Kaolin und einige Thonarten,*

von

BERTHIER.

(Annales de Chimie et de Physique LX. Juillet 1836.)

Die Porcellanerde, die man in der Porcellanmanufactur zu

Sèvres anwendet, ist Kaolin von Limoges vorzüglichster Qualität und mit solcher Sorgfalt zubereitet, dass es selbst durch das sorgfältigste Schlemmen nicht möglich ist, noch etwas davon abzuscheiden. Nach einer älteren Analyse fand ich sie zusammengesetzt aus:

| | |
|---|---|
| Kieselerde . | 0,468 |
| Thonerde . | 0,373 |
| Kali . . | 0,025 |
| Wasser . | 0,130 |
| | 0,996, |

und ich vermuthete, dass die Anwesenheit des Kali's, ungeachtet der scheinbaren Gleichförmigkeit, auf ein Gemenge mit Feldspath hindeute, und hiernach der reine plastische Theil ein Silicat A S + Aq wäre. Diese Formel hat auch Hr. Forchhammer für die Zusammensetzung des Kaolins von Bornholm angegeben. Da ich jedoch seitdem in dem Kaolin von Limoges Magnesia in ziemlich beträchtlicher Menge fand, so nahm ich diesen Gegenstand von neuem auf, und wurde in Folge dessen veranlasst, gleichzeitig einige Versuche über das Verhalten der Thonarten gegen Schwefelsäure und die Alkalien zu machen, die ich im Folgenden mittheilen werde. Wird der Halloisit von Noutron, der aus:

| | |
|---|---|
| Kieselerde . | 0,412 |
| Thonerde . | 0,238 |
| Kalk . . | 0,016 |
| Wasser . | 0,284 |
| | 1,000 |

besteht, mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure sieden gelassen, so zersetzt er sich vollständig; der Rückstand ist reine Kieselerde, und nur eine höchst unbedeutende Menge löst sich dabei in der Säure auf.

Wird dasselbe Mineral mit seinem 15fachen Gewichte kaustischen Kali's, das in Wasser gelöst ist, einige Zeit sieden gelassen, so löst es sich beinahe vollständig auf. Der ausgesüsste und getrocknete Rückstand hatte das Ansehen von nicht angegriffenem Halloisit, und wog nicht mehr als 0,14. Ohne Zweifel würde er sich in einer neuen Menge Alkali vollständig gelöst haben.

Im Siegen'schen findet man einen Thon, der so weiss,

oxyd gebildet hatte; auch schäumte es, wenn es mit Wasser übergossen wurde. Die Flüssigkeit enthielt 0,15 Kieselerde und 0,10 Thonerde, und der Rückstand wog 0,85. Dieser Rückstand löste sich sehr leicht in kalter Salzsäure, und liess nur etwas Chlorsilber zurück. Bei diesem Versuche betrug die Gewichtszunahme höchstens 0,23.

Das dritte Gemeng endlich war noch flüssiger geworden, als das vorhergehende; erkaltet hatte es eine stark ins Olivengrüne geneigte graue Farbe, weil sich viel Kaliumsuperoxyd gebildet hatte. Es brauste sehr stark, wenn es in Wasser zerrührt wurde. In der Flüssigkeit fand ich 0,25 Kieselerde und eben so viel Thonerde. Der unlösliche Rückstand enthielt viel Silberoxyd, welches von der Reaction des Kaliumsuperoxyds auf den Tiegel herrührte, und sah olivenfarbig aus. Die Thonarten schmelzen bei der Kirschrothglühhitze in einem Silbertiegel mit ihrem fünffachen Gewichte wasserfreien kohlensauren Natrons behandelt, nicht, und zerrührt man die Masse in Wasser, so findet man in der Flüssigkeit nur Spuren von Kieselerde und Thonerde. Erhitzt man aber dasselbe Gemenge bei starker Weissglühhitze in einem Platintiegel, so sind die Resultate beinahe dieselben, wie mit kaustischen Alkalien. Sobald die Einwirkung vor sich geht, braust die Masse, ohne jedoch aufzuschwellen, was von einer Entbindung von Kohlensäure herrührt; nach einiger Zeit hört diess Schäumen auf, und man sieht auf dem Boden des Tiegels eine teigige Masse, auf der geschmolzenes und sehr flüssiges kohlensaures Natron schwimmt. Es bedarf ungefähr 24 Stunden, bevor die Masse im Wasser vollständig zergangen ist, der unlösliche Rückstand wiegt ausgesüsst und geglüht 0,95; er löst sich unmittelbar und sehr leicht selbst in kalter Salzsäure. Das Waschwasser enthält 0,080 Kieselerde und 0,035 Thonerde, und die Gewichtszunahme beträgt 0,19 bis 0,20.

Man sieht aus dem eben Gesagten, dass die Doppelsilicate von Thonerde und Alkali sich ebensowohl auf nassem, wie auf trocknem Wege bilden können, und dass sie in überschüssigem Alkali löslicher sind, als man glaubte, weil sie kaum ihr zwanzigfaches Gewicht nöthig haben, um sich vollständig zu lösen.

Da die vorhergehenden Angaben die Mittel an die Hand

liefern, zu untersuchen, ob der Kaolin fremdartige Substanzen blos eingemengt, wie ich es vermuthet hätte, enthält, so unternahm ich diese Untersuchung. Man kann zu diesem Behufe wechselsweise ein kaustisches Alkali, welches eine gewisse Menge auflöst, und Salzsäure anwenden, welche das gebildete Silicat von Thonerde und Alkali auflöst, oder noch besser concentrirte Schwefelsäure und ein aufgelöstes Alkali. Das zweite Mittel ist wirksamer und besser, als das erstere. Man übergiesst also den Kaolin mit viel überschüssiger concentrirter Schwefelsäure, erhitzt das Ganze einige Zeit lang fast bis zum Sieden, verdünnt die Flüssigkeit dann mit vielem Wasser, und giesst das Klare ab; den Rückstand lässt man dann mit kaustischem Kali oder Natron sieden, welche die durch die Schwefelsäure ausgeschiedene Kieselerde auflösen, süsst dann die nicht angegriffene Masse aus, damit keine Spur von Alkali darin bleibe, und lässt sie in der Wärme mit Salzsäure oder Schwefelsäure digeriren; zuletzt endlich wäscht man dieselbe mit viel Wasser aus, und glüht sie, um ihr Gewicht zu erhalten.

Bei einem mit dem Kaolin von Limoges mit Schwefelsäure u. s. w. gemachten Versuche betrug der nicht gelöste Theil 0,25, die alkalische Flüssigkeit enthielt 0,30 Kieselerde und die schwefelsaure 0,315 Thonerde und Magnesia, gemengt mit ein wenig Kieselerde. Hieraus kann man schon sehen, dass der gelöste Theil des Kaolins sehr nahe dem Silicat A S kommt. Bei einem andern Versuche, der in der Absicht angestellt wurde, zu ermitteln, in welchem Verbindungszustande das Kali und die Magnesia in dem Kaolin enthalten sind, wurde derselbe mit siedender Schwefelsäure behandelt, darauf mit Wasser verdünnt und filtrirt, dann die Flüssigkeit bis zur Trockne abgedampft, um die überschüssige Säure zu verjagen, und der Rückstand wieder in Wasser aufgelöst: die auf diese Weise abgeschiedene Kieselerde betrug 0,005. Hierauf wurde die Thonerde durch Schwefelwasserstoffammoniak niedergeschlagen; ihr Gewicht betrug 0,23. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit wurde nun bis zur Trockne abgedampft, und der Rückstand geglüht, um alle Ammoniaksalze auszutreiben; es blieben hierbei 0,078 vollkommen neutrale schwefelsaure Magnesia zurück, in der ich nicht die geringste Spur von Alkali fand, und die

folglich 0,024 Magnesia enthielt. Es geht aus diesem Versuche hervor, dass das in dem Kaolin enthaltene Kali nicht unmittelbar durch Säuren davon getrennt werden kann, während diese den grössten Theil der Magnesia auflösen.

Um mir eine gewisse Menge der steinigen Substanz, welche das Alkali enthält, zu verschaffen, und sie auf verschiedene Weise untersuchen zu können, behandelte ich 100 Gr. Kaolin mit Schwefelsäure u. s. w., und liess wiederholt bald die Säure, bald das Alkali einwirken. Hierbei betrug der mit Schwefelsäure gut ausgewaschene und dann geglühte Rückstand nicht mehr als 20 Gr. = 0,20. Dieser, dem Kaolin im Aeussern ganz gleichende Rückstand gab mit Wasser keinen Teig; er bestand hauptsächlich aus kleinen lamellenförmigen, glänzenden Theilchen, die einen weissen Perlmutterglanz, jedoch nicht den metallischen Glanz des Glimmers hatten, und ausserdem sah man auch noch eine andere Substanz in kleinen weissen und matten Körnern darin, allein nur in geringer Menge. Die mit diesem Rückstande mittelst Kali's und kohlensauren Baryts angestellte Analyse gab:

| | | Sauerstoff. |
|---|---|---|
| Gebundene Kieselerde . | 0,614 | 0,320 |
| Thonerde . . . | 0,208 | 0,096 |
| Kali . . . . | 0,075 | 0,013 |
| Magnesia . . . | 0,028 | 0,011 |
| Gelatinöse Kieselerde . | 0,045 | |
| Feuchtigkeit . . . | 0,010 | |
| | 0,980. | |

Bildet man aus dieser Analyse den Feldspath (K, M) $S_3$ + 3 A $S_3$ mit Kali und Magnesia, so bekommt man 0,817 Gr. desselben, und es bleiben 0,052 Thonerde und 0,0614 Kieselerde, welche ohne Zweifel von einer Beimengung von Quarz und einem Theil unzersetzten Kaolins herrühren. Was die gelatinöse Kieselerde anlangt, so verdankt sie ihren Ursprung augenscheinlich der Wirkung der zur Zersetzung des Kaolins zuletzt angewandten Säure.

Der Kaolin von Limoges ist demnach in der That ein Gemeng von zersetztem Feldspath, zu welcher Annahme mich auch die Hypothese geleitet hatte, und er enthält ungefähr 0,16. Dieser Feldspath ist ausserdem bemerkenswerth, erstens, dass er zugleich Kali und Magnesia enthält, und zweitens dadurch,

dass seine Zusammensetzung sehr einfach ist, weil die Magnesia und das Alkali sich jedes beinahe in dem Verhältnisse von einem Atome darin finden. Er enthält in Zahlen:

| | | |
|---|---|---|
| Kieselerde | 0,677 | |
| Thonerde | 0,191 | |
| Kali | 0,098 | höchstens |
| Magnesia | 0,034 | wenigstens |
| | 1,000. | |

Stellt man alle die hier angegebenen Data zusammen, so findet man, dass der Kaolin von Limoges zusammengesetzt ist aus:

| | | |
|---|---|---|
| Kieselerde | 0,3625 | Thoniger Theil 0,8400 |
| Thonerde | 0,3335 | |
| Magnesia | 0,0240 | |
| Wasser | 0,1200 | |
| Kieselerde | 0,1084 | Feldspath 0,1600 |
| Thonerde | 0,306 | |
| Magnesia | 0,0054 | |
| Kali | 0,0156 | |
| | 1,0000 | |

und dass der reine thonige Theil enthält:

| | | Sauerstoff. |
|---|---|---|
| Kieselerde | 0,4305 | 0,2239 |
| Thonerde | 0,4000 | 0,1868 |
| Magnesia | 0,0289 | 0,0110 |
| Wasser | 0,1406 | 0,1250 |
| | 1,0000. | |

Da das Verhältniss des Sauerstoffs der Basen zu dem der Kieselerde nicht einfach ist, so muss man annehmen, dass die Thonerde und die Magnesia sich nicht in demselben Sättigungszustande befinden. Nimmt man an, dass diese letztere Erde ein Trisilicat ist, so kann die Zusammensetzung des reinen Kaolins sehr genau durch die Formel $(A\ S + \frac{1}{2}\ Aq) + (M\ S_3 + Aq)$ oder durch die Formel $(A\ S + \frac{2}{3}\ Aq)$, $M\ S_3$ ausgedrückt werden, welche auf Atome reducirt $(\dddot{\underline{A}}\ \dddot{S} + 2\,Aq)$, $\dot{M}\ \bar{\dddot{S}}$ heissen, und sehr einfach sein würde. Man muss hieraus schliessen, dass es wohl das Silicat A S ist, welches den plastischen Theil des Kaolins von Limoges ausmacht, eine Vermuthung, die ich schon früher aufgestellt hatte. Wenn der Kaolin seinen Ursprung der freiwilligen Zersetzung des kali- und magnesiahaltigen Feldspaths verdankt, womit vermengt er

sich noch vorfindet, so kann man, da ausserdem noch andere Umstände zu dieser Vermuthung berechtigen, annehmen, dass dieser Feldspath sich zuerst in ein Gemeng von A S, K $S_9$ und M $S_9$ umbildet, dass dann K $S_9$ durch eine noch unbekannte auflösende Kraft weggeführt wird, und später, oder vielleicht selbst gleichzeitig, das Silicat M $S_9$ sich in M $S_3$ verwandelt, welches in dem Thone bleibt, und, in ein saures Silicat zersetzt, welches sich so wie das Alkalisilicat auflöst. Man bemerkt in der That, dass die Magnesia im Verhältniss zur Thonerde in viel geringerer Menge in dem Kaolin, als in dem Feldspath ist, aus dem er entstanden ist. In der älteren, weiter oben angeführten Analyse, war die Magnesia nicht bestimmt worden, weil man sie darin in so beträchtlicher Menge nicht vermuthete, und sie war theils bei der Thonerde, theils bei dem Alkali geblieben.

In dem Departement von Allier findet sich ein Kaolin, der eine ähnliche Beimengung wie der von Limoges enthält. Seine Farbe ist merklich gelb, allein beim Glühen geht sie durch und durch in das reinste Weiss über. Die Probe, die mir zu Gebote stand, schien geschlemmt worden zu sein, denn sie enthielt keine fühlbaren Sandkörner, gleichwohl konnten bei sehr sorgfältigem Schlemmen kleine Blättchen von weissem Perlmutterglanze daraus abgeschieden werden, durchaus von demselben Ansehen, wie die, welche der Kaolin von Limoges giebt; mit Quarz schienen sie nicht gemengt zu sein. Wurden diese Blättchen mit Flusssäure analysirt, so gaben sie ungefähr 0,30 Thonerde, 0,09 Kali ohne Natron und 0,04 Magnesia. Diess musste also kali- und magnesiahaltiger Feldspath sein, der noch mit Kaolin gemengt war.

Der suspendirte Theil enthielt noch kleine Feldspathblättchen, die aber so fein waren, dass sie durch Schlemmen nicht abgeschieden werden konnten. Ich fand mittelst Schwefelsäure u. s. w. ihre Menge zu 0,06 bis 0,07. Wurde die suspendirt erhaltene plastische Substanz in einem Trockenofen getrocknet, so verlor sie beim nachherigen Glühen noch 0,123 Wasser, und gab bei der Analyse annähernd 56 Kieselerde auf 37 Thonerde und eine sehr merkliche Menge Magnesia. Ihre Zusammensetzung ist augenscheinlich verschieden von der des Kaolins von Limoges.

Der Kaolin, den man zu Ellnbogen in Böhmen für die Porcellanfabrik der Herren Haidinger gewinnt, unterscheidet sich davon noch weit mehr. Dieser Kaolin ist leicht zerreiblich und von vollkommen weisser Farbe. Durch Schlemmen kann man 0,45 Sand abscheiden, der beinahe nur aus amorphen Körnern von Milchquarz besteht, und der plastische im Wasser suspendirte Theil giebt mit Schwefelsäure nicht mehr als 0,025 steinigen Rückstand; dieser gab bei der Analyse:

| | | |
|---|---|---|
| Kieselerde | . | 0,614 |
| Thonerde | . | 0,232 |
| Magnesia | . | 0,005 |
| Wasser . | . | 0,138 |
| | | 0,989, |

Zahlen, welche sehr gut mit der Formel $A S_3 + Aq$ stimmen. Nimmt man an, dass dieser Thon von einem Feldspathe herrührt, so wird man auch zugeben müssen, dass dieses Mineral sich auf ganz andere Art, als zu Saint-Yrieux und auf weit einfachere Weise zersetzt hat. Denn es hat sich das Silicat $K S_3$ ausscheiden müssen, damit das Thonerdesilicat $A S_3$ hat entstehen können. Und es findet sich in der That Feldspath in grosser Menge zu Ellenbogen, man wendet ihn in der Porcellanfabrik zur Glasur und zur Verbesserung der Porcellanmasse an; er kommt in dicken lamellenförmigen Stücken von fleischrother Farbe vor. Es ist ein beinahe reiner Kali-Feldspath, in dem man nur 0,004 Magnesia und 0,005 bis 0,006 Eisenoxyd findet. Das Porcellan von Ellenbogen ist vortrefflich, sehr hart, sehr zähe, und hat den Ruf, in der Wärme und Kälte gleich gut auszuhalten. Nach dem Verglühen ist es vollständig seines Wassers beraubt, aber man kann es noch sehr leicht zerreiben. Es besteht aus:

| | | |
|---|---|---|
| Kieselerde | . | 0,706 |
| Thonerde | . | 0,252 |
| Kali . | . | 0,028 |
| Magnesia | . | 0,018 |
| | | 1,004. |

Es unterscheidet sich von den meisten anderen Porcellanarten dadurch, dass es keinen Kalk enthält.

Das Departement von Arriège ist sehr reich an Kaolin; man gewinnt ihn an mehreren Orten zum Bedarf der Porcellanfabrik von Valentine bei Saint-Gaudens. Der Steinbruch, der sich in

der Gemeinde von Seignaux nicht weit von Tarascon findet, scheint den besten Kaolin zu liefern. Hr. Ingenieur François hatte die Güte, einige grosse Proben davon für das Laboratorium der Bergschule zu sammeln. Dieser Kaolin besteht aus leicht zerreiblichen Stücken, die an den Fingern abfärben, und vollkommen weisse Farbe besitzen; er lässt sich leicht in Wasser zerrühren, mit dem er sogleich einen Teig giebt. Er enthält viel Milchquarz und kleine steinige Blättchen wie der Kaolin von Limoges, aber nur in kleiner Menge. Ich unterwarf eine ziemlich grosse Menge dem Schlemmen, theilte den in Wasser suspendirten Theil nach dem Grade der Feinheit in drei Theile, und analysirte mittelst Schwefelsäure und flüssigen Kali's, den ersten und dritten Absatz. Ich fand sie zusammengesetzt aus:

| | 1ter Absatz. | 3ter Absatz. |
|---|---|---|
| Kieselerde . . | 0,331 | 0,370 |
| Thonerde . . | 0,290 | 0,330 |
| Wasser . . . | 0,094 | 0,100 |
| Unzersetzter Theil | 0,285 | 0,200 |
| | 1,000. | 1,000. |

Der durch Schwefelsäure nicht angegriffene Theil des ersten Absatzes bestand aus sehr feinen Quarzkörnern, gemischt mit kleinen steinigen Blättchen; er enthielt 0,08 Kieselerde auf 0,09 Thonerde. Der nicht angegriffene Theil des dritten Bodensatzes bestand wesentlich aus kleinen steinigen Blättchen; zugleich aber enthielt er noch etwas Quarz und Porcellanthon. Ich fand darin 0,60 Kieselerde auf 0,26 Thonerde.

Aus obigen beiden Analysen, welche sehr gut unter einander stimmen, sieht man, dass die Zusammensetzung der reinen plastischen Substanz beinahe genau durch die Formel $A_4 S_5 + 2$ Aq ausgedrückt wird.

Aus dem Kaolin von Seignaux war es mir nicht möglich, steinige Blättchen, welche frei von jeder Beimengung waren, abzuscheiden. So viel Sorgfalt man auch angewendet haben mag, sie zu schlemmen, so ist doch noch immer eine ziemlich grosse Menge Quarz in sehr feinen aber mit der Loupe zu unterscheidenden Körnern darin geblieben. Die Analyse der hierbei am wenigsten gemengt erhaltenen Probe gab 0,21 Thonerde, 0,05 bis 0,06 Natron und eine merkliche Menge Kalk und Magnesia, aber ohne die geringste Spur von Kali.

Dieses Resultat beweist, dass die Blättchen, die sich in dem Kaolin von Seignaux finden, keine Bruchstücke von Feldspath sind, allein es genügt nicht, um nachzuweisen, ob sie dem Albit oder einem anderen natronhaltigen Mineral angehören. Die Untersuchung einer Probe von Kaolin, welche mir von Pamiers ohne Angabe der Localverhältnisse zugeschickt worden war, der aber gewiss von derselben geologischen Formation, wie der von Seignaux abstammt lieferte mir den Schlüssel zu dieser Frage.

Die Probe gab beim Schlemmen:

| | |
|---|---|
| Milchquarz | 0,018 |
| Dicke Blättchen | 0,356 |
| Kleine Blättchen | 0,140 |
| Plastische Substanz | 0,486 |
| | 1,000. |

Die plastische Substanz gab durch Schmelzen mit kaustischem Kali in einem Silbertiegel analysirt:

| | |
|---|---|
| Kieselerde | 0,450 |
| Thonerde | 0,380 |
| Kalk und Magnesia | 0,012 |
| Wasser | 0,117 |
| Alkali und Verlust | 0,041 |
| | 1,000. |

Allein sie war nicht rein, und ich konnte mittelst Schwefelsäure u. s. w. 0,13 bis 0,14 äusserst dünne Blättchen abscheiden. Die Menge der Kieselerde ist also im Verhältniss zur Thonerde in der That geringer in der reinen plastischen Substanz, als es die Analyse angiebt. Diese Substanz schien durchaus identisch mit der von Seignaux zu sein.

Wurden die dicken Blättchen so genau als möglich gereinigt, und einem abermaligen Schlemmen unterworfen, und dann 1) mit Kali, und 2) mit salpetersaurem Blei analysirt, so gaben sie:

| | |
|---|---|
| Kieselerde | 0,592 |
| Thonerde | 0,252 |
| Kalk | 0,019 |
| Magnesia | 0,005 |
| Natron | 0,089 |
| Verlust beim Glühen | 0,032 |
| | 0,989. |

Da sie einige matte Theilchen enthielten, welche abzu-

scheiden nicht möglich gewesen war, so mussten sie mit etwas Thon gemengt sein, oder wohl auch schon eine anfangende Zersetzung erlitten haben. Diese Analyse zeigt, dass die Blättchen von Pamiers, und folglich auch die von Seignaux, nicht Albit sind, und es geht hieraus deutlich hervor, dass sie der Gattung angehören, welche man Spodumen nennt, deren Zusammensetzung Berzelius zuerst kennen gelehrt hat. Diese Annahme findet sich ausserdem noch durch eine neuerlich von Hrn. Laurent angestellte Analyse bestätigt, aus welcher hervorgeht, dass der Schriftgranit, über welchen die Arriège fliesst, in grosser Menge Spodumen enthält. Demnach kann der Kaolin, wenn er wirklich ein Zersetzungsproduct ist, worauf alles hinweist, von verschiedenen alkalihaltigen Mineralien, und nicht blos allein vom Feldspath herrühren.

Aus den hier angeführten Analysen geht noch hervor, dass die weissen Thone, welche in den Urgebirgen vorkommen, und denen man den Namen Kaolin gegeben hat, nicht immer, wenn auch sehr oft, dieselbe Zusammensetzung haben. Es ist wahrscheinlich, dass die Mineralien, welchen sie ihre Entstehung verdanken, bei ihrer Zersetzung Producte liefern, die verschieden sind, je nach den Umständen, unter denen dieselbe erfolgte.

Die Kaoline, die bis jetzt analysirt worden sind, wurden ihrer Zusammensetzung nach den gewöhnlichen Thonarten analog gefunden, und enthalten nur eine geringe Menge Wasser. Dessen ungeachtet scheint es, als wenn man unter denselben Umständen des Vorkommens Thonerdesilicate antreffe, die den Halloisiten und Allophanen ähnlich sind. Hr. Brogniart schickte mir eine, seiner Meinung nach von der Zersetzung eines wohl charakterisirten Schriftgranits herrührende thonerdehaltige Substanz zu, welche sich in grosser Menge zu Housscha bei Bayonne findet, und die man zur Porcellanfabrication in den Handel zu bringen sucht. Diese Substanz unterscheidet sich wesentlich von den gewöhnlichen Kaolinen dadurch, dass sie mit Wasser keinen Teig giebt. Sie kommt in dichten, wenig harten Massen vor, die an den Fingern jedoch nicht abfärben; sie ist leicht zu zerreiben, besitzt aber gleichwohl einen gewissen Grad von Elasticität; sie ist ferner von schöner mattweisser Farbe und undurchsichtig. Schwefelsäure zersetzt sie

vollständig, und sehr leicht, und scheidet dabei weder steinige Blättchen, noch einen andern eingemengten Körper ab. Sie enthält:

| | |
|---|---|
| Kieselerde . . | 0,436 |
| Thonerde . . | 0,324 |
| Wasser . . . | 0,230 |
| | 0,990. |

Eine Zusammensetzung, die mit der Formel $(AS_3 + 2Aq) + A\ Aq$ übereinstimmt, und einem Halloisit angehört. Diese Substanz verliert ein Drittel ihres Wassers, wenn man sie im Trockenofen erhitzt. Die Natur des alkalihaltigen Minerals, mit welchem sie zugleich in dem Schriftgranit vorkommt, ist mir nicht bekannt.

Da die thonige Substanz von Housscha nicht plastisch ist, so wird sie wenig geeignet zur Fabrication des Porcellans sein, allein man könnte daraus grossen Vortheil zur Darstellung von gänzlich eisenfreier, einfach schwefelsaurer Thonerde ziehen.

---

## VI.

## *Ueber die Zusammensetzung des lichten Weissgültigerz von der Grube Himmelfahrt bei Freiberg,*

von

J. Fournet.

(Annales de Chim. et de Phys. T. 62. Juillet 1836.)

Ueber das lichte Weissgültigerz von der Grube Himmelfahrt hat bis jetzt unter den Mineralogen die grösste Ungewissheit geherrscht; nach der englischen Mineralogie von Allan würde dasselbe nichts als ein mechanisches Gemeng sein, entstanden durch in Bleiglanz und Schwefelantimon eingemengtes Sprödglaserz. Das silberhaltigste Weissgültigerz würde das sein, welches im höchsten Grade die Eigenschaften des Sprödglaserzes besässe, während im umgekehrten Falle dieses Mineral bald das Ansehen eines derben Bleiglanzes, bald das von Schwefelantimon haben würde.

Leonhardt betrachtet dieses Mineral als einen Bleiglanz, der veränderliche Mengen von Schwefelsilber und Schwefelantimon enthält.

Beudant scheint geneigt zu sein, es mit dem Jamesonit

in eine Classe zu stellen, allein er nimmt auch mit den andern Mineralogen an, dass es wohl nur eine Mischung von verschiedenen Schwefelmetallen sein könne. Andrerseits hat man wieder an verschiedenen Orten sehr verschiedenen Gattungen den Namen Weissgültigerz gegeben; so belegt man in Ungarn ein silberreiches Fahlerz, oder auch das Sprödglanzerz mit diesem Namen; im Harz ist dieses Mineral bald ein Fahlerz, bald Arseniksilber; in andern Ländern bezeichnen die Bergleute blosse silberhaltige Bleiglanze mit diesem Namen; endlich haben in neuerer Zeit noch die sächsischen Mineralogen diese Benennung auf den in den Freiberger Gruben sehr häufig vorkommenden silberhaltigen Fahlglanz angewendet, und sie unterscheiden ihn damit von allen andern Fahlglanzarten, wegen seiner bleigrauen Farbe, und weil er unter allen Schwefelantimonverbindungen dieser Art der weichste, dichteste und silberhaltigste ist. Uebrigens zeigt folgende von H. Rose angestellte Analyse, dass diese neue Species nichts anderes als ein wirkliches Fahlerz ist, dessen spec. Gew. zwischen 4,8 bis 5,1 schwankt.

| | | |
|---|---|---|
| Tetraëdrische Krystalle von der Grube Hab' Acht. | Schwefel . . | 21,17 |
| | Antimon . . | 24,63 |
| | Silber . . | 31,29 |
| | Kupfer . . | 14,87 |
| | Eisen . . | 5,98 |
| | Zink . . | 0,99 |
| | | 98,87. |

Andere Varietäten desselben Erzes von Schrannsdorf und Altweichschütz in Böhmen haben nach jenen Angaben einen respectiven Silbergehalt von 32,60 und 29,43; da aber keine von ihnen Blei enthält, so stehen sie in keiner Beziehung zu der Species, um die es sich hier vorzüglich handelt.

Bei dieser Verwirrung würde es sehr schwierig gewesen sein, zu ermitteln, was eigentlich als das Weissgültigerz der alten sächsischen Schule betrachtet werden müsse, wenn uns nicht Herr Brochant in seiner Mineralogie die Eigenschaften hätte kennen gelehrt, welche ihm von Werner beigelegt worden sind.

Ich führe sie hier ganz kurz zusammengefasst an:

Farbe, sehr helles Bleigrau, ins Stahlgraue übergehend.

Pulver, schwarz.

Metallischer Glanz, im Innern sehr stark.

Bruch, eben oder uneben.

Härte, zerreiblich und spröde.

Dichtigkeit 5,322, folglich grösser als die bei der oben für die neue sächsische Species angegebene.

Fundort, nur die Grube Himmelfahrt in Sachsen.

Eine von Klaproth angestellte Analyse der Werner-schen Species gab folgende Resultate:

| | |
|---|---|
| Schwefel | 12,25 |
| Antimon | 7,88 |
| Silber | 20,40 |
| Blei | 48,06 |
| Eisen | 2,25 |
| Gangart | 7,25. |

Allein unglücklicherweise hatten zu jener Zeit die Mittel, die Schwefelantimonverbindungen zu bestimmen, noch nicht ihre ganze Genauigkeit erreicht, so dass diese Analyse uns nicht zur Bestätigung der Existenz eines bleihaltigen Erzes dienen kann, dass sehr verschieden von den Fahlerzen (oder Fahlglanzen) ist, in denen dieses Metall nicht vorkommt.

So weit erstreckten sich bis jetzt unsere Kenntnisse über diesen Gegenstand, als ich in der reichen Sammlung des Hrn. v. Drée, mit der Bestimmung der pyrognostischen Eigenschaften, welche zur Unterscheidung der verschiedenen natürlichen Schwefelverbindungen dienen könnten, beschäftigt war, und hier Gelegenheit hatte, ein solches altes Exemplar von Himmelfahrt wieder zu sehen.

Dieses Stück enthielt ausser dem Weissgültigerz noch ein grobes mechanisches Gemenge von Bleiglanz und dunklem, metallglänzendem Rothgültigerz, vielleicht Miargirit, welche durch sorgfältiges Aussuchen getrennt werden konnten.

Seine physischen Eigenschaften stimmten mit dem von Hrn. Brochant angegebenen überein, und es ist zu bemerken, dass sie ausserdem auch mit denen des Bournonits übereinkommen. Ich muss indessen bedauern, dass ich für jetzt das specifische Gewicht nicht habe bestimmen können, welches ein charakteristisches Kennzeichen liefern muss, da es natürlich von der in dem Erze enthaltenen Menge Blei abhängt; und ich glaube, dass es nicht am unrechten Orte ist, hier seine pyrognostischen

Reactionen etwas ausführlicher anzugeben, denn eine Abweichung ausgenommen, welche von dem Silber herrührt, so sind sie genau die, welche die Bournonite geben; übrigens sind diese Reactionen, so einfach sie sind, doch nur sehr unbestimmt in den mineralogischen Abhandlungen angeführt.

Das Weissgültigerz und der Bournonit decrepitiren lebhaft bei der ersten Einwirkung des Feuers, und werden kleine Stückchen davon in ein Glasröhrchen gebracht, so schmelzen sie ohne eine Entbindung von Dämpfen bei einer Temperatur, wo das Glas noch nicht weich wird; diess Verhalten lässt sie sehr gut von den Fahlerzen unterscheiden, welche dem Schmelzen bis zu dem Puncte, wo das Glas weich wird, widerstehen, und die immer eine grössere oder geringere Menge Dämpfe geben, je nachdem sie antimon- oder arsenikhaltig sind.

Auf der Kohle entbinden der Bournonit und das Weissgültigerz einen starken gelben und weissen Rauch, der sich um die Probe herum in Abständen ablagert, die im Verhältniss zu der respectiven Flüchtigkeit des Bleies und des Antimons stehen. Die Fahlerze und die dunkeln Rothgültigerze geben den Bleigeruch nicht. So haben das Weissgültigerz und der Bournonit die wesentlichen Eigenschaften gemeinschaftlich; setzt man aber das Blasen lange genug fort, ohne jedoch so stark zu erhitzen, dass die Probe spritzt, so bleibt ein festes und ziemlich grosses Korn, welches bei dem Weissgültigerze reines Silber ist, während es bei dem Bournonit aus Kupferkörnchen besteht, die in das Schwefelkupfer eingemengt sind, welches letztere man auch durch fortgesetztes Blasen zu Metall reduciren kann.

Es ist übrigens leicht, sich durch Flussmittel zu vergewissern, dass das Weissgültigerz nur Spuren von Kupfer enthält, und dasselbe ist also hauptsächlich durch die Anwesenheit des Silbers charakterisirt, so wie es der Bournonit durch die des Kupfers ist.

Diese vollkommene Uebereinstimmung der Haupteigenschaften, wonach man annehmen könnte, dass das Weissgültigerz ein wirklicher Bournonit sei, in dem das Schwefelkupfer durch Schwefelsilber ersetzt wäre, musste noch durch triftigere Beweise unterstützt werden, als die sind, welche aus den ein-

fachen pyrognostischen Versuchen hervorgehen, und auf deren Genauigkeit man sich im Allgemeinen nicht viel verlässt, weil das Löthrohr noch nicht allgemein angewendet wird. Herr v. Drée, der die ganze Wichtigkeit dieser neuen Ansicht würdigte, stellte einige Proben zu meiner Verfügung, bei deren Untersuchung ich wegen ihrer ausserordentlichen Seltenheit mit der grössten Sorgfalt zu Werke ging. Ich begnügte mich demnach, 1,11 Gr. in sorgfältig ausgesuchten Stückchen loszubrechen, um vorzüglich das Gemeng von dunkeln Rothgültigerz nicht mit zu bekommen, welches man seines Glanzes wegen leicht für Weissgültigerz halten kann.

Bei einer so geringen Menge Substanz musste ich vorzüglich darauf bedacht sein, genau die Menge des in der Probe enthaltenen Silbers zu bestimmen, denn da die Zusammensetzung des Bournonits sehr genau bekannt ist, so genügte es, dieses Metall dem Kupfer in der Formel zu substituiren, um die ganze Arbeit zu controlliren.

Ich verschlackte zu diesem Behufe die Substanz mit überschüssiger Bleiglätte, um die Bildung von Oxysulfureten zu vermeiden, und erhielt zuerst einen silberhaltigen Bleikönig, den ich mit dem vereinigte, welcher sich bei der Reduction der Schlacke mit schwarzem Fluss gebildet hatte, um nicht Spuren des edlen Metalles zu verlieren, welche als Oxyd oder in Körnern darin enthalten sein konnten.

Diese cupellirten Bleimengen gaben nach Abzug der in der Glätte enthaltenen Menge dieses Metalls 0,222 Gr. Silber, was auf 100 Erz 20,00 Gr. Silber macht.

Einen zweiten Versuch machte ich mit dem Löthrohre, indem ich dabei den Weg einschlug, wie er in Freiberg gebräuchlich ist.

Ich machte den Versuch mit 0,015 Gr. des Minerals, das mit einer hinreichenden Menge des aus Soda und Borax bestehenden Flussmittels versetzt war, und liess abwechselnd bald die Oxydations-, bald die Reductionsflamme einwirken, um vollständig alles Schwefelsilber zu zersetzen, das sich etwa gebildet haben könnte. Das erhaltene Korn wurde dann auf der Capelle behandelt, um es zu reinigen, und wog genau 0,003 Gr., was auf 100 Theile des Erzes 20 Silber giebt.

Wenn wir daher in der Formel des Bournonits

$$\acute{Cu}_3 \, \overset{'''}{S}b + 2\acute{Pb}_3 \, \overset{'''}{S}b$$

dem Cu sein Aequivalent Ag = 13,52 substituiren, um daraus die numerische Zusammensetzung eines Bournonits zu erhalten, in dem die Base Silber ist, so werden wir folgende Zahlen haben:

| | |
|---|---|
| Schwefel . . | 17,85 |
| Antimon . . | 23,85 |
| Blei . . . | 38,30 |
| Silber . . . | 20,00 |
| | 100,00, |

ein Resultat, welches zeigt, dass die berechnete Menge Silber nicht von der beim Versuch erhaltenen abweicht, so dass die aus den blossen pyrognostischen Versuchen und physischen Eigenschaften abgeleiteten Vermuthungen, volle Bestätigung erhalten. Es kann also keine andere Ungewissheit übrig bleiben, als die, welche aus einer unvollständigen Analyse entspringt; aber es ist auch zweifelhaft, ob ich zu einem so genauen Resultate gelangt sein würde, wenn ich bei einer so kleinen Menge Substanz alle im Erze enthaltenen Körper einzeln zu bestimmen versucht hätte.

Im Vorhergehenden habe ich mit Rose angenommen, dass das Aequivalent des Silbers = 13,51, dem Cu, das heisst zwei Atomen Kupfer entspräche. Diese Untersuchung bestätigt also noch die Meinung Rose's, nach welcher es nöthig wäre, das Atomengewicht des Silbers durch 2 zu theilen.

Im Verlaufe meiner Untersuchungen über die Reihe der Schwefelmetalle, stiess ich auf eins, welches nach seiner schon alten und beinahe unleserlichen Aufschrift, wahrscheinlich aus den Gruben von Sahla in Schweden herrührte. Es verhielt sich noch wie ein kupferhaltiger Bournonit, zeigte aber übrigens eine merkliche Menge Arsenik.

Es schiene hiernach, als wenn auch arsenikhaltige Bournonite vorkämen, und wenn diese Vermuthung sich bestätigte, so würde die allgemeine Formel dieser Erze werden:

$$\begin{matrix} \acute{Cu}_3 \\ \dot{Ag}_3 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \overset{'''}{S}b \\ \overset{'''}{A}s \end{matrix} \right. + 2\acute{Pb}_3 \left\{ \begin{matrix} \overset{'''}{S}b \\ \overset{'''}{A}s \end{matrix} \right.$$

# Mittheilungen vermischten Inhalts.

---

I.

## *Ueber die Braunkohlen-Ablagerung bei Helmstedt,*

von

C. Marx.

Eine der ausgedehntesten Niederlagen von unterirdischem Brennmaterial befindet sich theils innerhalb, theils unmittelbar an den Grenzen des Herzogthums Braunschweig zwischen Helmstedt und Schöningen. Da, so viel mir bekannt, keine ausführliche Beschreibung seiner Lagerungs-Verhältnisse, so wie seiner naturhistorischen und chemischen Eigenschaften vorhanden ist, so möchten folgende Notizen für Manchen nicht ohne Interesse sein.

Zwischen dem *Elmwald,* da wo er in seiner südöstlichen Erstreckung in die Ebene abfällt und den Höhenzügen die östlich von *Helmstedt*, von dem (hauptsächlich kohlensaures Eisen enthaltenden) Gesundbrunnen aus nach *Grossbartensleben* hinstreichen, befindet sich eine ziemlich tiefe und breite Einsenkung oder Mulde, welche ganz mit neueren Bildungen ausgefüllt ist. Der Elm besteht aus Muschel-Kalkstein, einer älteren Gebirgs-Formation; die genannten Höhenzüge sind aus festen, quadrigen Sandstein-Bänken zusammengesetzt und gehören der Lias-Formation an, deren kalkige und schiefrige Gebilde mehr nordwestlich bei Königslutter, Schöppau und Schöppenstedt hervortreten. In diesem Sandstein finden sich viele Nester und Lagen eigentlicher Schwarz- oder Steinkohlen, jedoch von keiner bedeutenden Ergiebigkeit und ohne nachweisbaren Zusammenhang mit der Braunkohlen-Ablagerung. Jene Thalmulde erstreckt sich mehrere Meilen weit in die Länge

während ihre Breite kaum halb so viel beträgt. Sie ist mit abwechselnden Schichten von Mergel, Sand und Thon ausgefüllt und zwischen ihnen sind die gewaltigen Massen von Braunkohlen eingeschlossen. Diese bilden zwei Hauptlager, wovon jetzt mehr das untere abgebaut wird. Doch ist der ganze Bergbau auf Braunkohlen in hiesiger Gegend noch sehr jung und der Betrieb kaum 20 Jahre im Gange. Das oberste Braunkohlen-Lager fängt hinter *Alversdorf* an, streicht über *Büddenstedt* und geht über *Runstedt* hinaus. Seine Länge beträgt 2—3 Stunden, die Breite $\frac{1}{2}$—$\frac{3}{4}$ Stunden, seine Mächtigkeit 60—70 Fuss. Die verlassene Grube Herzog Carl bei Büddenstedt und Friedrich Wilhelm bei Runstedt bauten auf diesem Lager. In seinen oberen Teufen kommt viel Schwefelkies vor, weshalb jetzt an letzterem Orte zur Gewinnung desselben eine Grube betrieben wird, zum Behufe der Vitriol-Gewinnung für die Soda-Fabrik bei Schöningen. Dieses Lager wird grösstentheils vom Thone bedeckt, sein Liegendes ist Sand. Das unterste Kohlen-Lager fängt diesseits *Hötersleben*, gerade auf der preussischen Grenze an, geht über *Esbeck*, den *Eiz*, *Elz*, *Supplingenburg* bis an die *Schunter*. Es hat ungefähr eine Länge von 4 Stunden, eine Breite von $\frac{3}{4}$—1 Stunde, eine Mächtigkeit von 20 Fuss. Zum Liegenden hat es eine Basis von Mergel und von dem oberen Lager ist es durch eine 5—8 Lachter mächtige Schicht eines fetten Thons, aus dem an der Luft Alaun auswittert, getrennt. Hierzwischen kommen noch einige kleinere Kohlenflötze vor. Das Streichen dieses Lagers ist Stunde 10,4$\frac{1}{2}$; das Fallen auf der Westseite 6—8 Grade. Das ganze Gebilde hat zur Decke einen feinen Quarzsand, zuweilen sandige Kalkmassen und Gerölle. Hieraus werden auch viele einzelne seltsam gestaltete, nierenförmige, oder knollig an- und über einander gewachsene Brocken eines sehr compacten und harten Quarz-Sandsteins ausgegraben, welche an der Luft härter werden und in der ganzen Gegend mehrfach, namentlich als Ecksteine, im Gebrauche sind. Sie erscheinen oft von beträchtlicher Grösse und zu ihnen sind die grossen, vielleicht einem Hühnengrab entnommenen Steinklumpen zu rechnen, welche vor Helmstedt, an der Chaussee nach Braunschweig, auf der Anhöhe, *Corneliusberg* genannt, beisammen liegen.

Alle diese Verhältnisse charakterisiren das ganze, die

Mulde erfüllende Gebilde als ein dem Grobkalk entsprechendes, indem die Beschaffenheit und Lagerungs-Folge beinahe ganz mit der des Pariser Beckens, wo diese Formation zuerst erkannt und genau untersucht ward, übereinstimmt. Ueber das Vorkommen und die Verbreitung der Grobkalk-Formation hat Hofrath Hausmann vor Kurzem eine belehrende Abhandlung geliefert (Vergleiche: Göttingische gelehrte Anzeigen 1833 St. 82, 83). „Von der südlichen Grenze Niedersachsens (heisst es daselbst S. 809) bis zur Ostseeküste wird diess tertiäre Gebilde hier und da angetroffen, nirgends in weit erstrecktem ununterbrochenem Zusammenhange, sondern nur in einzelnen Massen, die an einigen Stellen, z. B. bei *Guntrosen* unweit *Dransfeld*, kaum den Raum eines Morgens einnehmen; oder wohl gar, wie bei *Sternberg* im Mecklenburgischen und bei *Möllen* im Lauenburgischen auf einzelne, lose, zerstört liegende Schollen reducirt sind. Kaum möchte es ein auffallenderes Beispiel von der Zerstörung einer Erdenrindenmasse, von der Kleinheit einzelner Reste einer Formation geben, welche doch nach aller Wahrscheinlichkeit ursprünglich nicht in diesem Grade zerstückelt und zerrissen, sondern in mehrerem Zusammenhange und grösserer Ausdehnung bestand. Der geringen Horizontalerstreckung der einzelnen Lager entspricht auch ihre gewöhnlich unbedeutende Mächtigkeit. Selten sieht man sie in selbstständigen Hügeln, in welcher Hinsicht der *Doberg* bei *Bünde* im Ravensbergischen sich auszeichnet. Man würde in den lokkern, sandigen Massen, in denen sich diess tertiäre Gebilde in unseren Gegenden am häufigsten darstellt, nicht leicht Repräsentanten des Pariser *Calcaire grossier* erkennen, wenn nicht die Uebereinstimmung mancher Petrefacten darauf führte."

Was nun die Versteinerungen des hier betrachteten Landstrichs betrifft, so sind sie lange nicht so zahlreich und wohlerhalten, als an anderen Orten. Ein Hauptpunct für ihr Vorkommen ist bei *Helmstedt*, südwestlich, an der sogenannten Schinderkuhle. Der Fahrweg geht an lockeren Sandanhäufungen vorbei, denen gegenüber ein flaches Lager eines grobkörnigen, mürben und leicht in Scheiben abzutrennenden Sandkalks sich zeigt. Beim Nachgraben sowohl in diesem Gestein als auch in der daneben befindlichen Rasenerde trifft man auf mannigfache ganze oder zerbrochene Muscheln, Steinkerne, Frag-

mente von Knochen und besonders deutlich erhaltene gegen zolllange und eine Linie breite, spitz zulaufende oder auch mehr stumpf gebildete Zähne, welche in der dortigen Gegend unter dem Namen der Haifisch-Zähne bekannt sind. Diese scheinen durch ihr festes Email gegen die Zerstörung geschützt worden zu sein, während die anderen Meeres-Ueberreste keine deutlichen Erkennungs-Zeichen mehr an sich tragen*). Unter den Muscheln glaube ich eine Bulla und Mactra, so wie Theile von einem Denthalium unterschieden zu haben. Die Knochen sind grösstentheils in eine bläuliche oder schwärzliche leicht zerbrechliche Masse umgewandelt und viele grüne Puncte, die das Gestein und die Erde durchziehen, erinnern an den späteren „Grünsand.“

Die Grundlage dieser ganzen Formation bildet ein umgekehrtes Mergel-Gewölbe, dessen Ränder an den Ausgeh-Enden der Thalmulde hie und da sichtbar hervortreten, besonders am westlichen Flügel bei dem Dorfe *Frellstedt*. Wenn man von Helmstedt aus den *Elzwald* quer durchschneidet, so gelangt man in ein freundliches Thal, das auf der andern Seite vom Elme begrenzt ist. Hier erhebt sich nahe vor dem Dorfe ein Hügel, dessen hintere Seite sich in den Wald verliert, dessen vordere frei gegen den Fahrweg abfällt. Er besteht ganz aus Thonmergel, den die Bauern aus der Umgegend ausbrechen und als Dünger für die Felder wegführen. Dadurch ist der 40 bis 50 Fuss hohe Hügel fast zur Hälfte abgetragen und sein Innres in einem weiten Halbkreise entblösst. Die sehenswürdigen Mergel-Schichten haben ein frisches und buntes Aeussere; die Farben sind gelb, röthlich, bläulich; der Zusammenhalt ist

*) Ein ganz ähnliches Lager und unter ganz analogen geognostischen Verhältnissen findet sich nicht weit von Helmstedt bei *Osterweddigen* unfern Magdeburg. Seine Versteinerungen sind jedoch weit zahlreicher und viel besser erhalten als die hiesigen. Sie sind umständlich in einem Aufsatze beschrieben, der zuerst auf solche vereinzelte Vorkommnisse aufmerksam machte, von Germar im neuen Journ. für Chem. und Phys. von Schweigger und Meinecke 1823. VII. 2. Hier heisst es S. 183: „In grosser Menge konnte man (daselbst) Fischzähne oder sogenannte Glossopetren auflesen, die, wenn es erlaubt ist, aus der Verschiedenheit ihrer Form auf die der Thiere zu schliessen, auf mehrere, wenn auch nicht sehr grosse Arten von Raubfischen hinwiesen.“

gering. Doch finden sich auch festere Stellen und in diesen wohl kopfgrosse Ballen eines harten Mergels, der mit einer weissen, blumenartig gebildeten, leicht zerreiblichen Substanz durchzogen ist. Diese fand ich aus schwefelsaurem Baryt und Strontian zusammengesetzt, ähnlich dem verwitterten Cölestin von *Störten* bei Hannover (nach der Untersuchung von Gruner in Gilbert's Annalen der Physik, B. LX, S. 75). Der Mergel selbst braust stark mit Säuren und zerfällt im Wasser mit Knistern zu einem Pulver.

Wendet man sich von diesem Hügel südöstlich, so trifft man bald den blaulichen Thon an, welcher den Mergel bedeckt und in vielen Bohr-Löchern für die Töpferöfen in *Helmstedt* ausgebeutet wird. Nach einer kurzen Strecke gelangt man an das Braunkohlen-Werk *Prinz Wilhelm*, das nahe am Weg, etwas im Walde liegt. Aber schon am anstossenden Feldrain zeigen sich die Kohlenspuren, wenn man nur ein Weniges die Ackerkrume wegscharrt. Bei dieser Grube ist eine Vorrichtung, wo der nicht wohl benutzbare und sich anhäufende Kohlengruss verbrannt und die Asche auf die Felder gefahren wird.

Weiterhin kommt man im offenen Felde nahe bei *Hötensleben* zur Hauptgrube *„Treue"*. Hier im Zechenhause ist der 90jährige Kohlenschreiber merkwürdig, der oben auf dem Dache mit Brettern ein „Lug ins Land" eingerichtet hat, und sich nicht abhalten lässt, mit dem Besuchenden die Leitern hinaufzusteigen, um ihm von der Höhe aus die schöne und gesegnete Umgebung zu erklären. Aber nicht minder interessant ist es, in die Tiefe dieses Bergwerkes sich zu begeben. Wer es scheut, an den senkrechten Schachtleitern mehrere Hunderte von Sprossen hinabzuklettern, kann sich von den gefälligen Bergleuten in den geräumigen Kohlen-Kübeln hinabhaspeln lassen.

Unten sieht es gar sauber und behaglich aus. Die ausgezimmerten, gehörig breiten und hohen Gänge (Orte) greifen rechtwinkelig in einander und sind so sinnreich angelegt, dass die Kohlen, Ort für Ort, vollständig weggenommen werden. In die ausgeleerten Räume stürzt, nachdem man das Zimmerholz entfernt hat, der obere Berg (alte Mann) nach, so dass man von Aussen im Freien an den Einsenkungen die Spur der unten abgebauten Lager verfolgen kann. In der Streichungslinie des Werks geht der Grubenweg horizontal fort, aber in

der Falllinie sieht man das etwa 8° gegen den Horizont geneigte Einschiessen der Lager an dem sich absenkenden Boden der Strassen und an den Grubenlichtern, die in demselben Gang von seinem Ende her wie aus der Tiefe herauf flimmern. Der Lichtglanz wird lebhaft von den glatten Kohlenwänden zurückgeworfen.

In diesen Gruben erzeugt sich fortwährend eine nicht athembare Luft, deren Hauptbestandtheil kohlensaures Gas ist. Oft häuft sich dieselbe so an, oder steigt so hoch herauf, dass sie das Brennen der Lichter und somit auch den Aufenthalt der Arbeiter unmöglich macht.

Zur Reinigung des Werks ist bei der Grube *Treue* ein Luftwechsel angebracht, nämlich ein Schacht, in welchem stets ein Kessel mit einem brennenden Feuer hängt. Hierdurch wird ein Zug bewirkt, vermittelst dessen die bösen Wetter dahin geleitet und abgeführt werden. Wenn man sich von unten her dieser Gegend nähert, so sieht man die Umgebung des Wetterschachts mit einem dicken bläulichen Dunste erfüllt, man bemerkt bald einen dumpfen süsslichen Geruch, der Kopf und Brust einnimmt, und man eilt, von dieser schlimmen Stelle wegzukommen. Entzündliche Gasarten, sogenannte schlagende Wetter, scheinen hier nicht vorzukommen.

Die *Braunkohlen* bilden in der Grube eine zusammenhängende feste Masse; durch das Herausschlagen und besonders durch das Liegen an der Luft werden sie ganz zerkleinert. Dieses leichte Zerfallen ist ein Haupt-Hinderniss ihrer weiteren Transportirung. Zuweilen erhalten sich grössere festere Partieen. Diese zeigen auf den Ablösungen entschiedenes Holzgefüge. Man kann die Längsfasern, Saftröhren, Markstrahlen und Jahresringe deutlich erkennen; der Querbruch aber ist dicht, flachmuschlig, schimmernd, und wird durch den Strich noch schimmernder. Die Farbe der Kohlen geht aus dem Schwarzbraunen in das Kastanienbraune über. Sie lassen sich leicht zerbrechen und zum feinsten Pulver zerreiben, das wie gemahlener, hellgebrannter Kaffee aussieht. Sie sind nur um ein weniges specifisch schwerer als Wasser und sinken in ihm langsam zu Boden. Reines Wasser, das mit ihnen gekocht wird, färbt sich schwach gelblich und zieht etwas Gips aus.

Das Pulver der Braunkohlen mit concentrirter Schwefel-

säure übergossen, schwillt auf, entwickelt viel schweflige Säure und bildet eine schwarze dickflüssige Auflösung. Das Aufgelöste fällt bei Wasserzusatz nieder. Concentrirte Salpetersäure entbindet damit viel salpetrige Dämpfe und bildet eine braunrothe Auflösung, die auch durch Wasser zersetzt wird. Concentrirte Salzsäure wirkt nicht anders darauf, als dass sie (gleich den beiden vorhergehenden) unter schwachem Aufbrausen Kalk, Eisen und Thonerde auszieht. Die Alkalien lösen das Pulver schon in der Kälte und noch mehr bei Anwendung der Wärme grösstentheils zu einer dunkelgefärbten Flüssigkeit auf, die beim Zusatz von Säuren einen starken Niederschlag von Humus entlässt. Schwefeläther zieht etwas weniges einer wachsartigen und Alkohol etwas mehr einer harzigen Materie aus*). Bei der trocknen Destillation geht erst reines, dann saures Wasser, dann eine theerartige, Schwefel enthaltende Flüssigkeit und ein Gemenge von Gasarten, die angezündet mit heller Flamme brennen, über. Die Kohlen lassen sich leicht entzünden und glimmen lange fort, wobei sich ein durchdringender bitu-

*) Letzterer Stoff scheidet sich zuweilen in selbstständigen ziemlich grossen Massen aus, und bildet alsdann den *Retinit* oder Retin-Asphalt. Von einem Stücke, welches beinahe die Grösse und Form eines Hühner-Eies gehabt haben soll, und welches die Grubenarbeiter zerschlugen um es als Räucherpulver zu benutzen, erhielt ich mehrere Fragmente. Sie hatten eine graulich- und grünlich-weisse Farbe, einen flachmuschligen Bruch, einen angenehmen durchdringend harzigen Geruch und waren in dünnen Splittern durchscheinend. In der Hitze schmolzen sie erst, dann entzündeten sie sich mit glänzender Flamme und verbrannten ohne einen wägbaren Rückstand zu lassen. In Weingeist lösten sie sich vollständig auf und die Auflösung liess beim Verdunsten ein weisses körniges Harz zurück. Vom Wasser wurde sie fast ganz gefällt und auch das gefällte Harz besass den Geruch des frischen. Das specifische Gewicht der Fragmente war 1,05, weshalb sie auch in Brunnenwasser kaum zu Boden sanken.

In derselben Grube „Treue" finden sich zwischen den Kohlenschichten auch kleine Partikelchen eines dunkelbraunen Harzes. Doch habe ich noch nicht so viel davon erhalten können, um zu entscheiden, ob es vielleicht Bernstein oder „Honigstein" sei. Dagegen wurden in der neuesten Zeit in den Kohlen ziemlich viele gelbe krystallinische Körner bemerkt. Die mir von dem Herrn Bergmeister Eichholz zur Untersuchung überlassenen Exemplare, etwa von Erbsengrösse, ergaben das Resultat, dass es reiner, in vollkommenen Individuen auskrystallisirter *Schwefel* sei.

minöser Geruch entwickelt. Dieser wird indessen sehr vermindert, wenn die Feuerung nach Art der rauchverzehrenden Oefen und Camine eingerichtet wird. Nach dem Verbrennen bleibt eine weisslich gelbe Asche zurück. Diese entbindet mit Säuren übergossen Schwefel-Wasserstoff. Sie besteht aus kohlensaurem Kali, Eisen, Thonerde, Kieselerde, viel Gips und Spuren von Chlor-Verbindungen. Nach mehreren mit festen Braunkohlen angestellten Versuchen geben hundert Gewichtstheile:

| | |
|---|---|
| Flüchtige Substanzen | 52,15 |
| Reine Kohle . . | 43,35 |
| Asche . . . | 4,50 |
| | 100,00. |

Die in verschlossenem Raume verkohlte Braunkohle sieht sammtschwarz aus, hat noch ihr früheres Gefüge, ist leicht, klingend und giebt eine kräftige Hitze. Versuche im Grossen jedoch die Braunkohlen zu verkohlen, wodurch sie auch bei der Schmiedearbeit brauchbar sein würden, haben sich bisher unausführbar gezeigt. Zur genaueren Bestimmung der Heizkraft der Braunkohlen (welche verschiedene, theils oxydable, theils oxydirte Stoffe enthalten) ist nöthig, die Menge von Sauerstoff zu kennen, die sie beim Verbrennen verzehren. Denn ihr ist stets die entwickelte Hitze proportional. Sie wird am Besten ermittelt, wenn man (nach der Methode von Berthier, Traité des essais par la voie sèche. I. 228) eine gewisse Quantität davon mit dem 20- bis 30fachen von Bleiglätte gehörig glüht und aus der Menge des reducirten Bleies, die des absorbirten Sauerstoffs berechnet. Es entsprechen 34 Theile reducirten Bleies einem Theile reinen Kohlenstoffs. Ich erhielt als Mittel mehrerer Versuche aus einem Theile Braunkohle 20 an Blei. Diese entsprechen 61,8 Theilen reiner Kohle in 100 Braunkohle. Da aber in 100 von diesen nur 43,35 reiner Kohle sind, so zeigen die andern 18,45 den reinen Kohlenstoff an, welcher dem der flüchtigen Stoffe äquivalent ist.

Damit diese Zahlen als Anhaltepuncte zur Vergleichung dienen, folge hier eine Uebersicht von Angaben, die auf ähnlichem Wege gewonnen wurden, sowohl von Braunkohlen Deutschlands, der Schweiz, Frankreichs und Griechenlands, als auch von Steinkohlen und von Torf *).

*) Sie sind ausgezogen aus einer Abhandlung von Berthier,

| Braunkohlen von: | Kohle | Flüchtige Stoffe | Asche | Reducirtes Blei | Den flüchtigen Stoffen äquivalente Kohle. |
|---|---|---|---|---|---|
| Ellnbogen in Böhmen . . | 24,0 | 69,3 | 6,7 | 18,2 | 30,0 |
| Köpfnach am Züricher See . . | 41,0 | 47,0 | 12,0 | 20,4 | 19,0 |
| Val-Pineau . | 36,5 | 57,0 | 6,5 | 19,25 | 20,5 |
| Gardanne . . | 41,8 | 43,0 | 15,2 | 22,0 | 22,7 |
| Fuveau . . | 36,0 | 53,0 | 11,0 | 21,0 | 27,0 |
| Saint Martin de Vaud . . | 45,0 | 44,0 | 11,0 | 22,6 | 21,5 |
| Ufer des Alpheus | 27,5 | 56,5 | 16,0 | 16,3 | 20,0 |
| Triphilis . . | 31,0 | 51,0 | 18,0 | 16,3 | 17,0 |
| Koumi . . | 34,0 | 53,5 | 12,5 | 15,8 | 12,6 |
| Steinkohlen von Obernkirchen bei Bückeburg; spec. Gew. 1,29. | 76,6 | 21,0 | 2,4 | 31,0 | 13,4 |
| von Eschweiler bei Aachen . . . | 78,3 | 18,0 | 3,7 | 30,9 | 14,4 |
| Torf von Königsbrunn bei Aalen in Würtemberg . | 24,4 | 70,6 | 5,0 | 14,3 | 19,0 |

Hieraus erhellt, dass die Braunkohlen von *Ellnbogen*, welche auch in einem ganz ähnlichen Terrain gefunden werden, in Hinsicht ihrer Heizkraft mit den unsrigen die meiste Aehnlichkeit haben. Jene werden zum Brennen des Porcellans in der Fabrik der Herren Haidinger angewandt.

Ueber den Ursprung der grossen Helmstedter Braunkohlen-Ablagerung ist es schwer mit Wenigem, ohne vergleichende Betrachtung analoger Gebilde anderer Gegenden, eine Vermuthung auszusprechen. Ob die Pflanzen, welche das Material hiezu geliefert, an Ort und Stelle gewachsen oder durch Wasserströme hergeschwemmt worden, lässt sich nicht entscheiden, da hier nicht, wie anderwärts aufrechtstehende ganze Bäume gefunden werden. Aber zu vermuthen ist, dass der Vorgang, wodurch unermessliche Waldungen versanken und

die übersetzt ist im Journal für praktische Chemie 1835. Band VI. Heft 4. Durch ein seltsames Versehen des Originals steht auch hier S. 209, 211 statt Köpfnach (oder Käpfnach) das bekanntlich bei Horgen am Züricher See liegt, immer Koep-Fuarch. —

in sandigen oder thonigen Schichten begraben wurden, sich mehrmals wiederholte, weil die verschiedenen Lager durch grosse Zwischenräume getrennt sind; auch muss, wenn die Umwandlung in süssem Wasser geschah, zuletzt das Meer darüber hingefluthet sein, wie die Versteinerungen der oberen Decke beweisen. Wie viele Tausende von Jahren darüber hinschwanden, vermag kein menschlicher Verstand zu berechnen. Die Veränderung des Holzes in die Braunkohlen-Substanz muss an Ort und Stelle und ganz nach der chemischen Einwirkung und Wahlanziehung erfolgt sein, wie wir sie noch jetzt fortdauernd in der Erzeugung des *Torfs* thätig sehen. Denn wie aus diesem, so ziehen aus jener die Alkalien (fixe und flüchtige, ätzende und milde) einen grossen Antheil an Humus aus. Dieser mag durch seine auflösende Kraft das Eisen-Oxydul aus den Erdschichten in die Holzmassen gebracht haben, welches hinwiederum durch Zersetzung und Reduction des schwefelsauren Kalks in Schwefel-Eisen sich umwandelte. Belehrend für diese Epigenese sind die häufigen Kiesbildungen in der Grube bei *Runstedt*, deren krystallinische Knollen und Rinden mit einzelnen Gips-Streifen durchwachsen und zum Theil noch mit Holz-Structur, das successive Zusammentreten ihrer Bestandtheile erkennen lassen.

---

## II.

## *Zur Untersuchung des Schiesspulvers,*

von

C. Marx.

Obgleich das *Schiesspulver* nur ein mechanisches Aggregat ist, so lässt sich doch die genaue Trennung und Bestimmung seiner Gemengtheile nicht ganz auf mechanischem Wege bewerkstelligen. Hauptsächlich gilt dieses vom *Schwefel,* welcher nach Auslaugung des Salpeters durch blosse Sublimation nicht rein und vollständig von der Kohle abgeschieden werden kann. Die beiden üblichen oder vorgeschlagenen Verfahrungs-Arten sind, ihn entweder durch eine Kalilauge aufzulösen, oder das Gemenge von Kohle und Schwefel mit kohlensaurem Natron und

Salpeter zu glühen und aus dem Gewichte der erlangten Schwefelsäure das des Schwefels zu bestimmen. Da ich im verwichenen Sommer Veranlassung hatte, eine Pulversorte für die Zeughaus-Direction in Braunschweig zu untersuchen, so fand ich durch Vergleichung dieser beiden Methoden, dass die erstgenannte, bei weitem einfachere, bei gehöriger Vorsicht durchaus genüge. Vorzüglich ist darauf zu sehen, dass die alkalische Ausziehung vollständig bewerkstelligt werde, was leicht daran erkannt wird, dass eine Probe der rückständigen Kohle in einer Glasröhre erhitzt, keinen Schwefel mehr abgiebt. Die Untersuchung geschah folgendermaassen:

1) 1000 Gran der erhaltenen Pulverprobe im Wasserbade getrocknet, verloren 8 Gr. hygroskopischer Feuchtigkeit.

2) Andere 1000 Gr. wurden mit kochendem destillirtem Wasser übergossen und ausgewaschen. Die erhaltene Flüssigkeit zur Trockenheit abgedunstet, lieferte 775 Gr. Salpeter.

3) Die auf dem Filter rückständige Masse wog nach dem Trocknen 217 Gr.

4) Diese 217 Gr. wurden zu wiederholten Malen mit einer Auflösung von Aetzkali ausgekocht und filtrirt. Der Rückstand wog 115 Gr.

5) Eine genaue Untersuchung dieses Rückstandes zeigte, dass er nur aus reiner Kohle bestand. Es hatte also das Kali 102 Gr. Schwefel ausgezogen.

6) Von dem in No. 2 erhaltenen Salpeter wurden 500 Gr. in destillirtem Wasser aufgelöst und mit kleesaurem Kali versetzt. Es entstand nur eine schwache Trübung. Wenn jedoch der Salpeter zum Krystallisiren abgeraucht und die Mutterlauge auf ähnliche Weise geprüft ward, so entstand ein stärkerer Niederschlag, der jedoch immer noch zu gering war, um gewogen werden zu können.

7) Andere 50 Gr. dieses Salpeters wurden mit salpetersaurem Silber versetzt; es entstand sofort ein Niederschlag, der eine schwarze Farbe annahm, wahrscheinlich von den höchst feinen Kohlentheilchen, die fast unsichtbar in der Flüssigkeit suspendirt waren, und die er mit sich niederriss. Getrocknet wog indess der Niederschlag kaum einen halben Gran.

8) Salzsaurer Baryt bewirkte eine kaum merkbare Trübung.

9) Hieraus geht hervor, dass der zu diesem Schiesspulver verwandte Salpeter beinahe ganz frei von salpetersaurem Kalk, so wie von salzsauren und schwefelsauren Salzen ist.

10) Vorstehende Untersuchung wurde zu zwei und theilweise zu drei verschiedenen Malen wiederholt und aus den einzelnen Resultaten, die nur unbedeutend von einander abwichen, das Mittel genommen. Es enthält also dieses Schiesspulver in 1000 Theilen:

| | |
|---|---|
| Salpeter . | . 775 |
| Kohle . | . 115 |
| Schwefel . | . 102 |
| Feuchtigkeit | . 8 |
| | 1000. |

11) Da der Salpeter keine zerfliesslichen Salze enthält und auch, einmal getrocknet, an der Luft nicht merkbar an Gewicht zunahm, so möchten die 8 Theile Feuchtigkeit wohl hauptsächlich auf Rechnung der Kohle zu setzen sein, da sie hier im scharfgetrockneten Zustand bestimmt ward, aber der Luft ausgesetzt bald um mehrere Grane schwerer wurde.

12) Nachdem ich diese Ergebnisse der Untersuchung an die betreffende Behörde abgegeben hatte, erhielt ich von derselben die Zahlen-Angaben des Pulversatzes, welche der Fabricant (Wolff in Walsrode), als von ihm dabei gewählt, eingereicht hatte. In 100 Pfunden

| | |
|---|---|
| Salpeter | . 77 |
| Kohle | . 13 |
| Schwefel | . 10 |
| | 100. |

Die Uebereinstimmung dieser Synthese mit obiger Analyse springt von selbst in die Augen.

---

## *Zur Hygrometrie.*

von

C. Marx.

Die lange Zeit hindurch als Feuchtigkeits-Messer benutzten hygroskopischen Substanzen sind jetzt ihrer Veränderlichkeit wegen aufgegeben und man bedient sich, um die Menge

des in der Luft befindlichen Wasser-Dunstes zu bestimmen, jetzt meistentheils entweder des Thaupunctes oder der Verdunstungs-Kälte. Es hat jedoch sowohl diese Beobachtungs-, als auch die damit verknüpfte Berechnungs-Art ihre eigenthümlichen Schwierigkeiten und gewiss werden wir nicht eher ein genaues und zugleich einfaches Hygrometer besitzen, als bis ein Mittel erfunden ist, die jedesmalige Spannkraft des Wasserdunstes geradezu anzugeben. Meine Versuche, ein solches zu Wege zu bringen, hoffe ich späterhin mittheilen zu können. Hier nur ein Wort über die als blosse meteorologische Instrumente noch immer hie und da gebräuchlichen Fischbein- und Haar-Hygrometer, die, wenn sie mit Sorgfalt verfertigt sind, für eine gewisse Zeit immerhin zuversichtlich sind. Namentlich wird das Haar-Hygrometer von französischen Physikern noch häufig benutzt und angeführt. Nun haben diese beiden Substanzen das Eigenthümliche, dass das Haar viel empfindlicher für die ersten Mengen von Feuchtigkeit ist, das Fischbein mehr für die späteren. Wenn also beide für die Puncte der grössten Trockne und Feuchte adjustirt und die Intervalle in 100 Grade getheilt sind, so wird, wenn der Zeiger des Fischbeins auf 10°, 20°, 30° steht, der des Haars auf 30°, 50°, 65° kommen; und wenn jener 50°, 60°, 70°, 80° angiebt, dieser auf etwa 85°, 90°, 95°, 98° stehen. Hieraus folgt, dass weder hier noch dort die Grade sich wie die Dunst-Mengen oder ihre Elasticitäten verhalten, wie auch die Tabelle bei Biot, Traité II, 200 für das Haarhygrometer zeigt. Ich habe nun, als ich bei der Construction eines solchen Instruments zu Rathe gezogen wurde, und auf diesen Uebelstand aufmerksam machte, vorgeschlagen, beide Substanzen so mit einander zu verbinden, dass sie ihre Ungleichförmigkeiten gegen einander compensirten. Da Fischbein zwischen den beiden Fundamental-Puncten sich weit stärker ausdehnt, als das Menschenhaar, so wurde ein Fischbein-Streifen von 3 Centimeter Länge mit dem Ende eines wohl präparirten Haares von 18 Centimeter durch eine kleine messingene Klemme verbunden, sodann die combinirte Länge in den Rahmen eines Saussur'schen Instruments eingespannt und sorgsam adjustirt. Der Erfolg bewies, dass die Anzeigen dieses Hygrometers ziemlich regelmässig mit dem Gange des atmosphärischen Wasserdunstes übereinstimmte.

---

## III.

## *Chemische Notizen*

von

R. Böttger.

### *a) Ueber Glauber's sogenannten Eisenbaum.*

Ich erinnere mich, in irgend einem chemischen Werke, dessen Titel mir entfallen, eine Notiz über den sogenannten Eisenbaum, wo derselbe als eine der schönsten *Metallvegetationen* beschrieben wurde, gelesen zu haben. Man solle, heisst es daselbst, nur von einem präparirten Eisensalze einige Brocken in reine Kieselfeuchtigkeit eintragen, dann entstehe zusehens ein überaus prächtiger Arbor Martis, der gar lustig anzuschauen. Da ich nun bei meinen Vorträgen über die auf dem Felde der Chemie u. s. w. gemachten neuesten Entdeckungen Gelegenheit nahm, den vom Prof. Hünefeld vor nicht langer Zeit in diesem Journal *) beschriebenen Versuch, die merkwürdige Bildung des Eisencyanürcyanids betreffend, ebenfalls anzustellen, und ich das Vergnügen hatte, die von ihm wahrgenommenen haar- und fadenförmigen Gestaltungen schon in wenig Stunden gerade so, wie er sie am angeführten Orte beschreibt, entstehen zu sehen, so war ich begierig zu erfahren, ob wohl bei Glauber's sogenanntem Eisenbaume ähnliche Formationen sich zeigen möchten. In der That habe ich Glauber's Vegetation, die nicht wohl aus *metallischem Eisen*, vielmehr aus *kieselsaurem Eisenoxidule* zu bestehen scheint, also nicht eigentlich den Namen eines *Eisenbaumes* verdient, ganz unter *derselben Form* auftreten sehen. Da nun diese so zu sagen unter den Augen entstehende künstliche Vegetation einen überraschenden Anblick gewährt, und sich als ein leicht anzustellender Collegienversuch wohl empfehlen dürfte, so erlaube ich mir einige wenige Worte in Bezug hierauf gegenwärtig mitzutheilen. Um diese Vegetation auf eine leichte Art entstehen zu sehen, mische man *einen* Theil zu Staub gepülverten Quarz mit *drei* Theilen kohlensaurem Kali oder Natron und glühe das Gemeng bei starkem Feuer in einem hessischen Tiegel so lange, bis es in einen dünnen Fluss geräth, giesse alsdann die Masse aus, zerstosse sie zu

*) Band VII. Heft 23.

einem feinen Pulver und koche diess zu wiederholten Malen mit destillirtem Wasser aus. In dieses bis zur Lufttemperatur abgekühlte Wasserglas oder diese Kieselfeuchtigkeit werfe man ein erbsengrosses Stück bis zur Trockne abgerauchtes *Eisenchlorür*, d. h. ein in der Hitze so weit zersetztes Eisenchlorür, das bereits auf einigen Stellen seiner Oberfläche röthliche Puncte erkennen lässt, so wird man in ganz kurzer Zeit vom Boden des Gefässes aus, und zwar unmittelbar von der Oberfläche des Eisenchlorürs gerade in die Höhe, weisse, dünne, grösstentheils band- und fadenförmige Säulen von *beträchtlicher Höhe* aufschiessen sehen, die nach einiger Zeit oft noch so zunehmen, dass sie bis zum Niveau der Flüssigkeit hinansteigen, und dort eine Art Decke bilden. Die ganze Vegetation, die bisweilen aus einer beträchtlichen Anzahl grösserer und kleinerer Säulen besteht, ist oft schon in wenig Stunden vollendet. Anfangs haben die bandförmigen Säulen eine *weisse* Farbe, späterhin nehmen sie jedoch eine etwas in's Grüne und Bräunliche übergehende Nüance an. Schüttet man, sobald diese Vegetation den Culminationspunct erreicht, die Flüssigkeit behutsam ab, so lässt sich dieselbe recht gut aufbewahren.

*b) Ueber eine mit Asbestfäden construirte Glühlampe und deren vortheilhafte Benutzung zur Darstellung der sogenannten Aethersäure (Aldehydsäure).*

Schon vor mehreren Jahren machte ich einem Mechanikus den Vorschlag, er möchte sich bei Construction des sogenannten Glühlämpchens, statt der theuren Platindrathspirale vortheilhafter des mit Platinsolution getränkten Asbestes bedienen, indem ich gefunden, dass Platinasbest dem Platinschwamme in Doebereiner's Feuerzeuge in gewisser Beziehung wohl substituirt werden könne, und überdiess Jedermann bekannt sei, dass eine durch verdunsteten *Aether* in's Glühen versetzte Platindrathspirale bei der geringsten Verbiegung des Drathes oder durch einen mässig starken Luftzug augenblicklich zu glühen aufhöre. Ob nun Lampen mit Platinasbest auch von andern Mechanikern angefertigt worden, ist mir nicht bekannt, und ich muss diess um so mehr in Zweifel ziehen, weil ich nirgends darüber etwas öffentlich bekannt gemacht gefunden habe, obwohl unser genialer Doebereiner längst vor mir solche Lampen ebenfalls construirt, aber gleichfalls, soviel mir bekannt, nir-

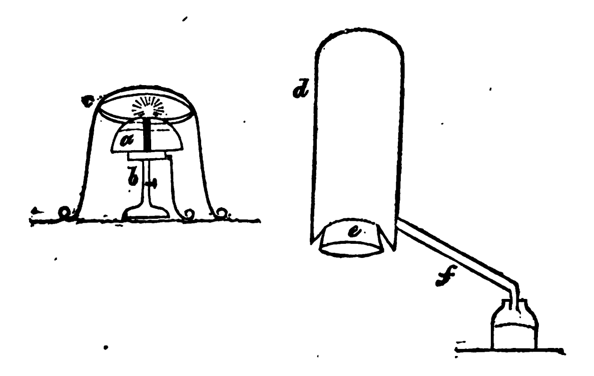
gends davon etwas zur öffentlichen Kunde gebracht zu haben scheint*). Da nun diese mit Asbestfäden construirte Lampe vorzugsweise geeignet ist, um in kurzer Zeit eine *bedeutende Quantität* jener noch so wenig, vielleicht nur von Faraday, Daniell und Connell vorläufig untersuchten Flüssigkeit zu gewinnen, so nehme ich keinen Anstand, die einfache, von mir *Aethersäure-Apparat* genannte Vorrichtung, auf die ich bereits in einer der Sitzungen der physikalisch-chemischen Section bei der diessjährigen Versammlung der Naturforscher in Jena aufmerksam gemacht, hier genauer zu beschreiben. Ich hoffe die Chemiker hierdurch in den Stand zu setzen, sich die nach der Daniell'schen Methode bisher nur in äusserst geringer Quantität darstellbar gewesene sogenannte Aethersäure schnell und in weit grösserer Menge als es bisher der Fall war, zu verschaffen. Bei der unvollkommenen Verbrennung des Alkohols, des Schwefeläthers, Essigäthers u. dergl. wird man mittelst dieses Apparates die verschiedenartigsten Producte entstehen sehen, von denen wohl zu wünschen wäre, dass sie von unsern Meistern in der analytischen Chemie genauer möchten untersucht werden. Meine überaus beschränkte Zeit hat mir bis jetzt kaum gestattet, einige wenige oberflächliche Versuche damit anzustellen. So habe ich z. B. gefunden, dass die aus dem Schwefeläther gewonnene Flüssigkeit gar nichts mit der aus Alkohol gewonnenen gemein hat, dass sie stark sauer reagirt, während die aus Alkohol gewonnene sich ganz indifferent gegen die Reactionspapiere verhält, dass sie einen äusserst stechenden dem der Essigsäure gar nicht ähnlichen Geruch, der die Augen heftig angreift, besitzt, dass sie Silberoxyd auflöst und diese Lösung in der Hitze unter Reduction von metallischem Silber, womit die ganze Innenseite einer Reductionsröhre überzogen wird, sich zersetzt u. s. w. Auch auf das glaube ich schon im Voraus die Chemiker aufmerksam machen zu müssen, dass die durch Einwirkung von *Platinschwarz* auf Alkohol bei einer Lufttemperatur von etwa + 17° R. resultirende Flüssigkeit ebenfalls eine ganz andere ist, als die, welche man

*) Als Räucher-Lampen und zu Collegien-Versuchen habe ich mich des Platin-Asbestes längst bedient, so viel ich weiss, in Folge einer Mittheilung von Doebereiner, die mir indess jetzt nicht zur Hand ist. Schweigger-Seidel.

beim unvollkommenen Verbrennen sowohl des *Alkohols* wie des *Aethers* unter Mitwirkung von glühendem *Schwammplatin* und *Platinasbest* erhält. Der Analogie nach lässt sich übrigens auch, abgesehen von der verschiedenen Wirksamkeit des Platinschwamms und Platinschwarzes auf verschiedene Flüssigkeiten, schliessen, dass, so wie der Alkohol, Schwefeläther u.s.w. sich hinsichtlich der chemischen Constitution, z. B. vom Essigäther, Salpeteräther u.s.w. unterscheidet, auch deren bei der Einwirkung des Platinasbestes hervorgehenden Producte ganz heterogener Art sein dürften, was sich denn auch bereits, wie schon erwähnt, bei einigen vorläufig von mir geprüften Flüssigkeiten mit ziemlicher Gewissheit herausgestellt hat. Sobald es meine Zeit erlaubt, werde ich, wenn nicht unterdess bereits Andere diesen Gegenstand ebenfalls experimentirend verfolgen sollten (was ich nur wünschen kann), noch speciellere und genauere Data hierüber späterhin mitzutheilen nicht verfehlen, auch dann die Einrichtung eines von dem Doebereiner'schen etwas abweichenden höchst einfachen Apparates zur Gewinnung der aus Aldehyd, Acetal, Essigsäure u. s. w. bestehenden Flüssigkeit beschreiben.

Mein *Aethersäureapparat* hat folgende Einrichtung: *a* ist eine gewöhnliche einfache Spirituslampe, in der ein aus langfaserigem tyroler Asbest geschnittener Docht die Stelle des baumwollenen vertritt. An dem obern Ende ist dieser Docht, wie aus der Zeichnung zu ersehen, möglichst aus einander gespreizt, was sich durch mehrmaliges Hin- und Herbiegen der einzelnen Asbestfäden leicht bewerkstelligen lässt. Diesen faserig gezupften Theil des Dochtes benetzt man mit durch etwas Alkohol zu einer breiartigen Masse angerührtem Platinsalmiak, so dass die faserige Krone des Dochtes davon ganz durchdrungen erscheint. Hierauf glüht man diesen Theil mittelst eines Löthrohrs gehörig aus, füllt dann die Lampe mit Aether, Alkohol oder dergl., setzt die Lampe auf das kleine Stativ *b*, und über beides den kleinen eisernen Dreifuss *c*, und auf diesen den 8 bis 12 Zoll hohen, unten bei *e* etwa 3 Zoll im Durchmesser haltenden mit einem nach innen zu gebogenen Rand versehenen Glashelm *d* (je höher der Helm, desto besser), so, dass der verplatinte Theil des Dochtes genau bis *e*, d. h. etwa einen Zoll hoch in den untern Theil dieses Helms reicht. An die Abzugsröhre *f* passt man dann möglichst luftdicht das zur Auf-

nahme der condensirten Flüssigkeit bestimmte Glas. Mittelst 3 solcher Apparate, die sich ein Jeder leicht selbst wird construiren können, habe ich in einem Zeitraume von 24 Stunden mehrere Unzen der oben angedeuteten Flüssigkeit gewonnen. Glüht der mit Aether unterhaltene Platinasbest einmal, so lässt er sich selbst durch den heftigsten Windstoss nicht wieder auslöschen. Je feinfaseriger der mit Platin überzogene Theil des Dochtes ist, desto wirksamer ist er.




*c) Die Bereitung des Schwefelcyankaliums betreffend.*

Die Darstellung des Schwefelcyankaliums nach der von Dr. Artus Band VIII, S. 252 mitgetheilten, im Ganzen genommen zwar etwas kostspieligen Methode, aus Cyanquecksilber, Aetzkali und Schwefelblumen, dürfte dennoch, besonders wenn es einem um Gewinnung grosser, dem Deliquesciren weniger unterworfener Krystalle zu thun ist, sehr zu empfehlen sein; ich habe nach dieser Artus'schen Methode ein ganz vorzügliches Präparat erhalten.

(Schluss folgt.)

# Zur Hydrologie.

## I.

## *Chemische Untersuchung einiger Grubenwasser aus dem Mannsfeldischen.*

Vom

Berg-Probirer Heine.

Vor einiger Zeit wurden in das Laboratorium zu Eisleben 4 Sorten Grubenwasser zur Untersuchung auf ihre Bestandtheile abgegeben, und zwar:

I. zwei versiegelte Glasflaschen mit der Etikette: *Salzwasser vom Heinitzstolln,*

II. zwei dergleichen mit der Etikette: *Salzwasser vom Neuendorfer Reviere,*

III. zwei Steinflaschen mit: *schwefelwasserstoffhaltigem Grubenwasser aus dem Syldaer Versuchschachte* und

IV. zwei Steinflaschen mit: *salzigem Wasser vom Schaafbreiter Reviere,* welches bei dem Aufschiessen des Vorgesümpfes im Liegenden vor der vierten Gezeugstrecke erschroten wurde.

Die Puncte, an welchen diese Wasser aufgefangen wurden, sollen am Schlusse dieses Aufsatzes, welcher übrigens nur deshalb bekannt gemacht wird, weil derselbe zu Aufschlüssen über den Ursprung der kochsalzhaltigen Wasser durch Männer, welche das Mannsfeldische Flötzgebirge und überhaupt die auf Kupferschiefer bebauten Reviere der Grafschaft speciell kennen, führen könntè, etwas näher angegeben werden.

### *Eigenschaften der Grubenwasser.*

No. I war beim Ausgiessen aus den Flaschen bis auf den letzten Rest durchgängig klar. Eine Gasansammlung machte

sich weder beim Oeffnen der Flaschen durch Knallen, noch beim Ausgiessen durch besonderes Perlen und Schäumen, noch durch Schütteln in einem Glase bei aufgehaltenem Daumen bemerklich. Geruch war nicht wahrzunehmen. Der Geschmack war ziemlich salzig. Beim Abdampfen in sehr gelinder Wärme trübte sich das Wasser erst ziemlich spät, nachdem etwa $^7/_8$ desselben verdampft waren; beim Kochen erfolgte sehr bald eine unbedeutende Trübung. Das ungekochte Wasser reagirte kaum merklich sauer, das gekochte war ohne Einwirkung auf Pflanzenfarben.

No. II fand sich ebenfalls klar und ohne Bodensatz, verhielt sich überhaupt wie No. I, nur war der Geschmack viel salziger. Die Trübung beim Kochen des Wassers war kaum merklicher, auch erfolgte sie beim langsamen Verdampfen nicht früher als bei No. I.

No. III konnte bis auf $^3/_4$ des Inhalts der Flaschen beim vorsichtigen Ausgiessen klar erhalten werden, das letzte $^1/_4$ war trübe durch im Wasser herumschwimmende grauliche, sehr feine Flöckchen. In der ersten Flasche, welche nicht luftdicht verschlossen gefunden wurde, war die Trübung bedeutend stärker als in der zweiten. Der Geruch aus der ersten Flasche war dumpfig, aus der zweiten deutlich nach Schwefelwasserstoff, der Geschmack des Wassers aus beiden Flaschen fade und widerlich. Wurden die im Wasser herumschwimmenden Flöckchen auf einem Filtrum gesammelt und verbrannt, so entwikkelte sich ein Geruch von schwefliger Säure, ohne dass ein Rückstand geblieben wäre. Das Wasser der ersten Flasche reagirte unmerklich, das der zweiten deutlich sauer; nach dem Kochen verschwand jede Reaction auf Pflanzenfarben, ohne dass man deutlich eine Trübung bemerken konnte. Die im Wasser herumschwimmenden Flöckchen von Schwefel rührten offenbar von Zersetzung des darin enthaltenen Schwefelwasserstoffgases her.

No. IV verhielt sich in vieler Hinsicht ganz ähnlich wie No. III. Im Wasser fand sich ein eben solcher Bodensatz von ausgeschiedenem Schwefel neben deutlich wahrzunehmendem Geruch nach Schwefelwasserstoffgas. Der Geschmack dieses Wassers war indessen bedeutend salzig, fade und widerlich. Auch hier reagirte das ungekochte Wasser sauer, das längere

Zeit gekochte zeigte sich neutral. Eine Trübung des Wassers beim langsamen Abdampfen war hier früher bemerklich als bei No. II.

Die specifischen Gewichte jener Grubenwasser fand ich bei 14° R. Temperatur:

| No. I. | No. II. | No. III. | No. IV. |
|---|---|---|---|
| 1,0104. | 1,0230. | 1,0003. | 1,0256. |

*Qualitative Untersuchung.*

1. Sämmtliche Wasser blieben bei Zusatz von etwas Schwefelwasserstoffammoniak klar, hielten also keine Metalloxyde.

2. Wurde ein Theil der Grubenwasser zur Trockne abgedampft, der Rückstand schwach geglüht, dann mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, so erfolgte ein Aufbrausen von entweichender Kohlensäure. Liess man die Säure einige Zeit mit dem Rückstande in Berührung und setzte dann destillirtes Wasser hinzu, so löste sich Alles bis auf einen höchst geringen weissen Rückstand auf, der leicht als Kieselsäure zu erkennen war. Eine Bräunung beim Glühen des Rückstandes wurde nicht bemerkt, was auf die Abwesenheit von organischen Stoffen deutet.

3. Schwefelsäure bewirkte in den durch Abdampfen concentrirten und mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerten Grubenwassern keine Trübung.

4. Zu den durch Abdampfen concentrirten und von dem dabei ausgeschiedenen Niederschlage durch Filtration befreiten Grubenwassern wurde etwas Ammoniak gefügt; es entstand bei No. III eine kaum bemerkbare Trübung, bei den übrigen Wassern aber ein weisser Niederschlag, der namentlich bei No. IV ziemlich stark war. Löste man denselben mit Chlorwasserstoffsäure in der Flüssigkeit wieder auf und fügte von Neuem Ammoniak hinzu, so blieben die Wasser No. I und II vollkommen klar, wogegen No. III und IV nach längerer Zeit ein paar Flocken von Thonerde fallen liessen.

5. In den concentrirten und chlorwasserstoffammoniakhaltigen Grubenwassern (nach §. 4) brachte Oxalsäure, besonders wenn noch etwas freies Ammoniak zugefügt wurde, starke weisse Niederschläge hervor, nur bei No. III war der Niederschlag kaum merklich.

6. Zu den nach §. 5 dargestellten Solutionen, welche freies Ammoniak hielten und von der oxalsauren Kalkerde durch Filtration befreit worden waren, gab phosphorsaures Natron eine nicht unbedeutende Fällung von phosphorsaurer Talkerde, nur bei No. III war der Niederschlag äusserst gering und erst nach längerer Zeit bemerkbar.

7. Der grösste Theil der nach §. 5 dargestellten Solutionen, aus welchen die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak abgeschieden worden war, wurde zur Trockne gebracht und zur Verjagung der Ammoniaksalze geglüht, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und nach erfolgter Auflösung zur Verjagung der freien Schwefelsäure und Darstellung neutraler Salze heftig im Platintiegel geglüht. Nach Wiederauflösen der so erhaltenen schwefelsauren Salze im Wasser geschah die Ausfällung der Schwefelsäure durch essigsauren Baryt. Nach erfolgter Filtration des schwefelsauren Baryts kamen die so erhaltenen Flüssigkeiten von Neuem zum Abdampfen und gelinden Glühen. Bei Behandlung des nun Zurückgebliebenen mit Wasser blieben kohlensaure Baryterde und kohlensaure Talkerde ungelöst und aufgelöst fanden sich im Wasser wenigstens bei den Grubenwassern No. I, II und IV bedeutende Quantitäten Alkalien.

8. Die nach §. 7 dargestellten Auflösungen kohlensaurer Alkalien in Wasser wurden in ziemlich concentrirtem Zustande mit etwas Alkohol versetzt, dann etwas Platinchlorid zugefügt und längere Zeit hingestellt; es zeigte sich jedoch nicht die mindeste Ausfällung von Kaliumplatinchlorid.

9. Stellte man sich etwas schwefelsaures Alkali dadurch dar, dass man etwas von den nach §. 7 erhaltenen Solutionen, denen Schwefelsäure zugefügt worden war, zur Trockne abdampfte und stark glühte, pulverte man alsdann das schwefelsaure Salz, übergoss es mit Alkohol, filtrirte nach einiger Zeit und verdunstete hierauf den Alkohol, so fand sich, dass kein Rückstand blieb, also kein Lithion anwesend war.

10. Ein Theil der verschiedenen Grubenwasser wurde durch Abdampfen concentrirt, mit kohlensaurem Kali versetzt und einer Destillation unterworfen. Die in die mit etwas Chlorwasserstoffsäure versehene Vorlage übergegangene Flüssigkeit

verdampfte bei sehr gelinder Wärme ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

11. Zu einem Theile der verschiedenen Grubenwasser wurde nach vorheriger Ansäuerung mit Chlorwasserstoffsäure, Chlorbaryum gesetzt, worauf augenblicklich ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt erfolgte.

12. Zu einem andern Theile, welcher mit Salpetersäure angesäuert wurde, fügte ich salpetersaures Silberoxyd, worauf bei den Wassern No. I und II starke weisse käsige Niederschläge entstanden, die sich am Lichte schwärzten. Bei No. III war der Niederschlag nicht bedeutend aber schwarz; bei No. IV sehr bedeutend und ebenfalls schwarz.

13. Da sich bei den Wassern No. III und IV schon durch den Geruch Schwefelwasserstoffgas erkennen liess, so wurde zunächst durch eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd dasselbe als Schwefelkupfer ausgefällt und durch Filtration entfernt. Alsdann entstand in dem Wasser No. IV, wenn man es mit Salpetersäure ansäuerte und salpetersaures Silberoxyd zufügte, ein starker weisser Niederschlag von Chlorsilber; in dem Wasser No. III blieb es bei einer unbedeutenden weissen Trübung, die am Lichte einen violetten Schein annahm; erst nach langer Zeit hatte sich etwas Chlorsilber abgesetzt.

14. Kalkwasser bewirkte in den 4 verschiedenen Grubenwassern stets nur eine so geringe Trübung, dass der freie Kohlensäuregehalt ganz vernachlässigt werden konnte.

15. Durch Abdampfen eines Theils der Grubenwasser zur Trockne und gelindes Erhitzen, Behandeln der Rückstände mit Wasser und Filtration, blieben auf den Filtern in Wasser unlöslich gewordene Rückstände, die ich mit *a* bezeichnen will, und Flüssigkeiten zurück, welche die in Wasser auflöslichen Salze enthielten. Sie kamen ebenfalls zum Abdampfen bis zur Trockne und lieferten die Salzmassen, welche ich mit *b* bezeichnen werde.

16. Ein Theil von den Salzmassen *b* wurde mit etwas Kohlenpulver gemengt und bis zum Glühen erhitzt, ohne dass eine Verpuffung erfolgte.

17. Ein anderer Theil derselben Salzmassen wurde mit einigen Tropfen Schwefelsäure befeuchtet und in einem Porcellantiegel mit Alkohol übergossen. Derselbe brannte ange-

zündet, ohne die charakteristische grüne Flamme der Borsäure ab.

18. Die Rückstände *a* wurden in Chlorwasserstoffsäure gelöst, wobei viel Kohlensäure brausend entwich. Die Lösungen blieben einige Tage im mässig erwärmten Sandbade stehen, kamen dann in Flaschen, welche verkorkt werden konnten, und wurden hierauf, mit Ammoniak versetzt, einige Zeit unter Ausschluss der Luft stehen gelassen. Es erfolgten indessen keine Niederschläge, was auf Abwesenheit von Phosphorsäure und Fluor hindeutet.

19. Ein Theil derjenigen trocknen Massen, welche durch Abdampfen der verschiedenen Sorten Grubenwasser zur Trockne erhalten waren, wurde auf Jodgehalt untersucht. In einem geräumigen Pulverglas wurde etwas der trocknen Masse mit Schwefelsäure übergossen, die mit etwas Wasser verdünnt worden war, ohne den Hals des Glases nass zu machen. Hierauf wurde ein feuchter mit Stärkemehl bestreuter Papierstreifen durch den Glasstöpsel in den Hals der Flasche festgeklemmt, man konnte aber keine Färbung des Stärkemehls wahrnehmen.

20. Eben so wenig konnte ich in irgend einem der 4 Grubenwasser nach der von Balard angegebenen Methode nur eine Spur Brom auffinden.

Aus diesen Versuchen ergab sich die Gegenwart von Kieselsäure, Thonerde, Kalkerde, Talkerde (letztere beide zum Theil als doppelt kohlensaure Salze), Natron, Schwefelsäure und Chlor.

## *Quantitative Untersuchung.*

21. Um zunächst das Schwefelwasserstoffgas der Grubenwasser No. III und IV zu entfernen, welches darum nicht bestimmt wurde, weil, wie es der ausgeschiedene Schwefel bewies, ein grosser Theil sich zersetzt hatte und daher die ganze Menge nicht ermittelt werden konnte, liess man eine Quantität dieser Wasser so lange in einem Glase mit engem Halse an der Luft stehen, bis kein Geruch nach Schwefelwasserstoff und keine Reaction darauf mehr bemerklich war.

22. Eine gewogene Menge von jedem Grubenwasser wurde hierauf mit Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht und mit Chlorbaryum versetzt. Nachdem die Flüssigkeiten bis nahe zum

Sieden erhitzt worden waren und der schwefelsaure Baryt sich zu Boden gesetzt hatte, wurde er abfiltrirt, geglüht, gewogen und aus dem Gewichte die Menge der Schwefelsäure berechnet.

23. Eine andere abgewogene Menge der Grubenwasser versetzte ich mit Salpetersäure, fügte salpetersaures Silberoxyd hinzu und liess die Niederschläge in mässiger Sandbadwärme sich absetzen. Das abfiltrirte Chlorsilber wurde nach vollständiger Trocknung in einen tarirten Porcellantiegel gethan und bei nicht zu starker Hitze und aufgelegtem Deckel geschmolzen; das Filtrum mit dem wenigen daran hängen gebliebenen Chlorsilber verbrannte ich auf einem Platintiegeldeckel, worauf das Wiegen und die Berechnung der Chlormengen erfolgte.

24. Eine neue, ziemlich bedeutende Quantität der Grubenwasser wurde abgewogen und in einem Platinkessel im Wasserbade zur Trockne abgedampft. Die rückständigen Salzmassen glühte ich ganz schwach und behandelte sie nach vorherigem Wiegen mit destillirtem Wasser. Nach Verlauf von 24 Stunden wurde auf gewogenen Filtern filtrirt und nach erfolgter Trocknung gewogen. Das Gewicht der Rückstände blieb bis auf ganz unbedeutende Differenzen demjenigen gleich, welches durch vorsichtiges Einäschern der Filter erhalten wurde. Durch Abzug des in Wasser unlöslich gewordenen von dem oben gefundenen ganzen Gewichte ergaben sich die Mengen der in Wasser löslichen Salze.

25. Die nach §. 24 erhaltenen Rückstände löste ich in Salpetersäure und trennte dann die Solutionen von der zurückgebliebenen Kieselsäure durch Filtriren, welche letztere geglüht und gewogen wurde.

26. Von den nach §. 25 entstandenen von der Kieselsäure abfiltrirten Solutionen wurden diejenigen, welche bei der qualitativen Analyse einen Thonerdegehalt zeigten, mit Ammoniak übersättigt, die sehr unbedeutenden Niederschläge abfiltrirt, geglüht und gewogen.

27. Die nach dieser Behandlung noch kalkerde- und talkerdehaltigen Flüssigkeiten versetzte ich mit Oxalsäure, liess sie hierauf einige Tage in mässiger Wärme stehen und die oxalsaure Kalkerde absetzen, worauf die Filtration und Umwandlung derselben in kohlensaure Kalkerde durch Glühen erfolgte.

28. In den nun erhaltenen Flüssigkeiten war noch Talkerde enthalten. Sie wurde bestimmt, indem man die Flüssigkeiten zur Trockne brachte, den Rückstand stark glühte und sein Gewicht bestimmte. Zur Controlle wurde derselbe zuerst mit Wasser behandelt, um zu sehen, ob dieses etwas aufnahm, dann in Schwefelsäure gelöst und zur Verjagung der überschüssig angewendeten Schwefelsäure wieder geglüht. Aus dem Gewichte der so erhaltenen schwefelsauren Talkerde berechnete sich leicht der Gehalt an kohlensaurer Talkerde.

29. Die beim Behandeln der schwach geglühten Rückstände mit destillirtem Wasser von den kohlensauren Erden getrennten und nun in Wasser gelösten Salze (nach §. 24) wurden mit etwas Chlorwasserstoffsäure versetzt, die Kalkerde dadurch ausgeschieden, dass Ammoniak im Ueberschuss und Oxalsäure zugefügt, die oxalsaure Kalkerde nach ruhigem Absezzen in mässiger Wärme filtrirt, durch Glühen in kohlensaure Kalkerde verwandelt und aus ihrem Gewichte der Kalkerdegehalt berechnet wurde.

30. Die Flüssigkeit, aus welcher noch Talkerde und Natron bestimmt werden musste, wurde zur Trockne abgedampft, mit Schwefelsäure versetzt, und die trockne Masse so lange erhitzt, bis alle freie Säure verjagt war. Nach etwas starkem Glühen bestimmte man das Gewicht der schwefelsauren Salze.

31. Aus der Lösung der letzteren in Wasser fällte nach vorheriger Ansäuerung mit Essigsäure eine Auflösung von essigsaurem Baryt die Schwefelsäure. Der schwefelsaure Baryt wurde zur Controlle geglüht, gewogen und der Gehalt an Schwefelsäure durch Rechnung ermittelt.

32. Die in der Lösung enthaltenen essigsauren Salze wurden zur Trockne gebracht und durch starkes Glühen zersetzt. Die Talkerde und mit ihr die kohlensaure Baryterde blieben bei Behandlung mit Wasser zurück und in der Auflösung fand sich das kohlensaure Natron, welches durch Abdampfung, Glühung und Wiegung seiner Menge nach leicht zu bestimmen war.

33. Die durch Filtriren gesammelten Rückstände von Talkerde und kohlensaurem Baryt äscherte ich ein und behandelte sie mit verdünnter Schwefelsäure. Der unlöslich am Boden des Glases gefundene schwefelsaure Baryt wurde durch Fil-

ation beseitigt, die durchgelaufene Flüssigkeit aber abgedampft, e zurückgebliebene schwefelsaure Talkerde geglüht, gewo- n und aus ihrem Gewichte der Gehalt an Talkerde be- chnet.

Auf diese Weise wurden in 100 Theilen des Wassers ). I gefunden:

0,0540 in Wasser unlösliche Stoffe, bestehend aus:

0,0040 Kieselsäure
0,0310 kohlensaurer Kalkerde
0,0190 kohlensaurer Talkerde

1,4931 in Wasser lösliche Stoffe, welche bestanden aus:

0,0890 Schwefelsäure
0,7170 Chlor
0,0875 Kalkerde
0,0136 Talkerde
0,5860 Natron.

Diess giebt, angenommen dass sich die stärksten Säuren t den stärksten Basen verbinden, folgende Zusammensetzung 100 Theilen des Wassers No. I:

0,0040 Kieselsäure
0,0446 doppelt kohlensaure Kalkerde
0,0289 doppelt kohlensaure Talkerde
0,1590 schwefelsaures Natron
0,1695 Chlorcalcium
0,0300 Chlormagnesium
0,9720 Chlornatrium

1,4080.

In 100 Theilen des Wassers No. II waren enthalten:

0,0705 in Wasser unlösliche Stoffe, nämlich:

0,0020 Kieselsäure
0,0473 kohlensaure Kalkerde
0,0212 kohlensaure Talkerde

3,4036 in Wasser lösliche Stoffe, und zwar:

0,1310 Schwefelsäure
1,6910 Chlor
0,0846 Kalkerde
0,0110 Talkerde
1,4860 Natron.

Darnach bestände das Wasser No. II in 100 Theilen as:

0,0020 Kieselsäure
0,0680 doppelt kohlensaurer Kalkerde
0,0320 doppelt kohlensaurer Talkerde
0,2330 schwefelsaurem Natron
0,1660 Chlorcalcium
0,0260 Chlormagnesium
2,5970 Chlornatrium

3,1240.

Von dem Wasser No. III hielten 100 Theile:

0,0180 in Wasser unlösliche Stoffe, bestehend aus:

0,0016 Kieselsäure
0,0003 Thonerde
0,0094 kohlensaurer Kalkerde
0,0067 kohlensaurer Talkerde

0,0062 in Wasser lösliche Stoffe und namentlich:

0,0027 Schwefelsäure
0,0010 Chlor
0,0004 Kalkerde
0,0009 Talkerde
0,0012 Natron.

Diesemnach würde das Wasser No. III obiger Annahı gemäss in 100 Theilen bestehen aus:

0,0016 Kieselsäure
0,0135 doppelt kohlensaurer Kalkerde
0,0102 doppelt kohlensaurer Talkerde
0,0005 schwefelsaurer Thonerde
0,0010 schwefelsaurer Kalkerde
0,0008 schwefelsaurer Talkerde
0,0027 schwefelsaurem Natron
0,0014 Chlormagnesium

0,0317.

Ausserdem war, wie schon früher erwähnt, Schwefelwa serstoff in diesem Wasser enthalten.

Endlich fanden sich in 100 Theilen des Grubenwasse No. IV:

0,2060 in Wasser unlösliche Stoffe und namentlich:

0,002 Kieselsäure
0,001 Thonerde
0,108 kohlensaure Kalkerde
0,095 kohlensaure Talkerde

3,8360 in Wasser lösliche Stoffe, bestehend aus:

0,226 Schwefelsäure.
1,845 Chlor
0,174 Kalkerde
0,039 Talkerde
1,552 Natron

und hiernach bestände das Wasser No. IV, den nachgewiesenen Gehalt an Schwefelwasserstoff unberücksichtigt gelassen, in 100 Theilen aus:

0,0020 Kieselsäure
0,1552 doppelt kohlensaurer Kalkerde
0,1448 doppelt kohlensaurer Talkerde
0,0018 schwefelsaurer Thonerde
0,4020 schwefelsaurem Natron
0,3410 Chlorcalcium
0,0950 Chlormagnesium
2,5830 Chlornatrium
3,7248.

Die gefundenen, nach dem Abdampfen und gelinden Glühen im Wasser löslichen Bestandtheile der Grubenwasser sind so zusammengestellt worden, dass eine Vereinigung der stärksten Säuren mit den stärksten Basen angenommen ist. Käme es auf eine Benutzung dieser Wasser auf ihren Kochsalzgehalt durch Gradiren und Abdampfen an, und entstände die Frage: wie viel Kochsalz zu gewinnen stehen möchte, so müsste angenommen werden, dass die Schwefelsäure des schwefelsauren Natrons theils mit der Kalkerde sich als Gips ausscheiden, theils mit der Talkerde als Bittersalz in der Mutterlauge zurückbleiben würde. Denkt man sich aber die Schwefelsäure an Kalkerde und Talkerde gebunden, so würde die Zusammensetzung der Grubenwasser in 100 Theilen folgende sein:

| | No. I. | No. II. | No. III. | No. IV. |
|---|---|---|---|---|
| Kieselsäure . . . . | 0,0040 | 0,0020 | 0,0016 | 0,0020 |
| Doppelt kohlensaure Kalkerde | 0,0446 | 0,0680 | 0,0135 | 0,1552 |
| Doppelt kohlensaure Talkerde | 0,0289 | 0,0320 | 0,0102 | 0,1448 |
| Schwefelsaure Thonerde . | — | — | 0,0005 | 0,0018 |
| Schwefelsaure Kalkerde . | 0,1520 | 0,2038 | 0,0010 | 0,3860 |
| Schwefelsaure Talkerde . | — | 0,0179 | 0,0026 | — |
| Schwefelsaures Natron. . | — | — | 0,0006 | — |
| Chlorcalcium . . . . | 0,0477 | — | — | 0,0270 |
| Chlormagnesium . . . | 0,0300 | 0,0110 | — | 0,0950 |
| Chlornatrium . . . . | 1,1008 | 2,7893 | 0,0017 | 2,9130 |
| Summa | 1,4080. | 3,1240. | 0,0317. | 3,7248. |

Das Grubenwasser No. I trat aus mehreren schwachen Klüften des Rothliegenden etwa in 150 Lachter Länge oberhalb des 32ten Lichtlochs des Heinitzstollns ungefähr 46 Lachter unter der Erdoberfläche hervor und wurde hier aufgefangen.

Das Grubenwasser No. II entnahm man den Zuflüssen des alten Naundorfer Stollns in der Gegend des 37sten Lichtlochs, etwa 40 Lachter unter der Erdoberfläche. Diese Wasser kamen hier aus dem Stink- und Rauchsteine. Als man die erwähnten schwachen Klüfte des Rothliegenden mit dem Heinitzstolln überfuhr, aus welchen die Wasser No. I hervortraten, wurde der ungefähr 6 Lachter über dem Heinitzstolln liegende alte Naundorfer Stolln in kurzer Zeit immer wasserärmer und zuletzt ganz von Wassern befreit; man nimmt deshalb an, dass die Grubenwasser No. I dieselben Wasser seien, welche früher dem Naundorfer Stolln zugingen, und dass daher die Wasser No. II nur in eine tiefere Sohle herabsanken. Ob diese Annahme richtig ist oder nicht und ob überhaupt die Wasser No. II dem Stink- und Rauchsteine angehören, oder ob sie aus dem Rothliegenden dem Stink- und Rauchsteine auf irgend eine Weise zugeführt werden, kann ich nicht entscheiden. Da die Wasser No. II bedeutend mehr feste Bestandtheile und namentlich gegen 2½ Mal mehr Kochsalz halten als die Wasser No. I, so muss man annehmen, wenn man die Richtigkeit jener Ansicht über die Einerleiheit der Wasser No. I und II voraussetzt, dass die Wasser No. II auf ihrem Wege nach dem tiefer liegenden Puncte im Heinitzstolln sich mit wilden Wassern mengten. — Man will bemerkt haben, dass die salzigen Wasser No. I und II gegen alle übrigen Stollnwasser gleichen Niveau's auffallend wärmer gewesen seien; eine Gasentwickelung wurde niemals bemerkt.

Das Grubenwasser No. III fand sich 6 bis 8 Lachter unter der Erdoberfläche in dem Erzversuchsschachte unweit des Dorfes Sylda in sehr eisenhaltigem rückischem Grünsteine. Es verbreitete in dem Schachte einen starken Geruch nach Schwefelwasserstoff.

Das Grubenwasser No. IV erschrotete man beim Aufschiessen des Vorgesümpfes im Rothliegenden vor dem Orte der 4ten Gezeugstrecke rechten Flügels im Schaafbreiter Re-

viere, ungefähr 54 Lachter unter der Erdoberfläche. Es trat hier mit einiger Kraft aus sehr schwachen mit Fasergips ausgefüllten Klüften des Rothliegenden, welche ziemlich in diagonaler Richtung mit dem Streichen und Fallen der Gebirgsschichten aufsetzten, hervor. Zugleich mit den Wassern entwickelten sich Gasblasen und es wäre wohl nicht uninteressant gewesen, die Bestandtheile des Gases in Erfahrung zu bringen. Leider hatte aber die Gasentwickelung zur Zeit, als über die Untersuchung der Wasser verfügt wurde, schon aufgehört.

Im Jahre 1831 schon hatte man Kenntniss von im Rothliegenden vorhandenen salzigen Wassern in dem Schaafbreiter Reviere. Beim Abbau der Kupferschiefern fuhr man nämlich zwischen der 3ten und 4ten Gezeugstrecke ähnliche Klüfte wie die oben beschriebenen an, aus welchen nicht nur salzige Wasser, sondern auch Gasblasen hervortraten. Der nun verstorbene Apotheker Fleck analysirte im Sommer 1831 „ein Wasser von der Salzquelle aus dem flachen Abteufen auf dem 19er Rücken (circa 15 Lachter flach über der 4ten Gezeugstreckensohle) des Schaafbreiter Reviers.“ Er fand neben dem salzigen Geschmacke einen entfernten Geruch nach Schwefelwasserstoff, das specifische Gewicht bei 16° R. und 27″ 9‴ Barometerstand = 1,021. In 100 Theilen dieses Wassers, welches durchaus keine Reaction auf Pflanzenfarben erkennen liess, giebt er an:

| | |
|---|---|
| 0,782 | Salzsäure |
| 0,275 | Schwefelsäure |
| 0,161 | Kalkerde |
| 0,094 | Talkerde |
| 0,789 | Natron |
| 2,101. | |

Aus diesen Bestandtheilen berechnet Fleck:

| | |
|---|---|
| 0,316 | salzsaure Kalkerde |
| 0,220 | salzsaure Talkerde |
| 0,488 | schwefelsaures Natron |
| 1,077 | salzsaures Natron |
| 2,101. | |

Ausser den Nachrichten, die man von dem kurzen Bestehen eines Salzwerks älterer Zeit in der Nähe des salzigen See's beim Dorfe Unterröblingen hat, wo man mit einem nicht tiefen

Schachte die Soole gefasst hatte, scheint durch den Bergbau die erste Salzquelle in der sogenannten Bärlochssohle vor einigen 50 Jahren angefahren worden zu sein, wenigstens ist beim Mannsfeldischen Bergbau vor dieser Zeit nichts bekannt geworden. Diese Salzquelle, seit ihrer Entdeckung an Stärke sich ziemlich gleich bleibend und einige 20 Cubicfuss Wasser pro Minute liefernd, ist etwa eben so salzhaltig als die Soole zu Artern, kommt aus dem Zechsteine und zeigt stets 11° R. Temperatur, während die Stollnwasser des Froschmühlenstollns, welche in gleichem Niveau liegen, nur durchschnittlich 9° R. Wärme haben.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass jeder Versuch zur Auffindung und Bestimmung von in den untersuchten Grubenwassern möglicherweise in sehr kleinen Mengen enthaltenen Gasen deshalb unterbleiben musste, weil einerseits der Verschluss der Flaschen nicht sorgfältig genug erfolgt, andererseits auch viel zu wenig Wasser eingesendet war, als dass Material genug dazu vorhanden gewesen wäre.

---

## II.

## *Fortgesetzte Beiträge zur Kenntniss verschiedener Wasser,*)*

von

W. A. Lampadius.

### Untersuchung zweier Schneevarietäten.

#### *Vorwort.*

Zwar habe ich schon in meinen *Beiträgen zur näheren Kenntniss der Quellwasser des sächsischen Erzgebirges, so wie der atmosphärischen Wasser* B. VI, S. 374 dieses Journ., die Resultate meiner mehrfachen Untersuchungen der in der Umgegend von Freiberg fallenden Meteorwasser mitgetheilt, und es könnten daher weitere Untersuchungen dieser Art überflüssig erscheinen. Da sich mir aber während der diessjährigen Weihnachtsferien Gelegenheit und Musse zu der Prüfung zweier wesentlich verschiedener Schneevarietäten darboten, und mir auch bei dieser Prüfung noch einige bisher nicht angestellte

*) Man vergleiche B. VI, S. 365 dieses Journals.

Untersuchungsarten, den Gasgehalt des Schnee's betreffend, nöthig erschienen, so hoffe ich den Lesern dieses Journals durch die folgenden Mittheilungen nicht missfällig zu sein.

*1) Schneefall vom 28. bis 31. Dec. 1836 bei mässigen östlichen Winden.*

Nachdem von Ende Nov. bis zum 23. Dec. 1836 ununterbrochen südliche und westliche Winde, sehr oft in die heftigsten Südwest- und Weststürme übergehend, und theils Gewitter, theils stark ausströmende Elektricität*) herbeiführend, gewehrt hatten, ging am 23. Dec. nach heftigen stürmischen Regen- und Graupelschauern der Wind gegen Abend in N. W. und Nachts durch N. in O. über. Das tief gehaltene Barometer fing an zu steigen; die Lufttemperatur nahm ab und die mässige Luftströmung, zuweilen kaum merkbar, blieb bis zum 1. Jan. 1837 östlich mit kleinen Abweichungen gegen N. Den 25. 26. und 27. Dec. lag auf dem Erzgebirge ein dicker positiv elektrischer Nebel, welcher bei — 6 bis 10° R. die Bäume stark mit Reif in gefiederten Blättchen bedeckte. Es war eine Schneebildung, welche nicht in den Wolken, sondern nur da Statt fand, wo die Elektricität bei der Berührung mit den Baumzweigen und anderen hervorragenden Körpern den Nebelatomen (Wolkenbläschen) entnommen, und letztere nun zur Krystallisation gebracht wurden. In den niederen Gegenden bei Dresden war dieser Nebel als höhere Wolkenschicht erschienen und hatte bereits Schnee fallen lassen. Der mässige und ruhige Schneefall trat hier und im Obergebirge zuerst vom 28. bis 31. Dec., nachdem sich das Barometer über den mittleren Stand erhoben hatte, ein. Während dieser Zeit nun war in hiesiger Gegend etwa 1 Fuss hoch ganz feiner leichter Flockenschnee gefallen. Er bestand durch's Mikroskop betrachtet theils aus feinen durchsichtigen gefiederten Nadeln, theils aus ebenfalls durchsichtigen gefiederten platten Sternchen. Einige dieser Sternchen zeigten eine kleine runde Oeffnung im Centro. Ich wählte nun diesen Schnee, welchen ich der Kürze wegen mit dem Namen *Ostschnee* bezeichnen werde, zur nachfolgenden Prüfung, weil ich, da derselbe bei sehr mässigem Ost-

*) Sie wurde mehrere Male stark negativ durch Bennet's Elektrometer erkannt.

winde gefallen war, vermuthen konnte, er sei frei von den salzigen Bestandtheilen, welche, durch die Stürme über dem atlantischen Meere mechanisch aufgetrieben, oft zu uns geführt werden.

*2) Schneefall in der Nacht vom 2. bis 3. Jan. 1837 bei westlichen Stürmen.*

Die im vorigen Abschnitt bezeichnete Witterungsperiode bei schwachem östlichem Winde und ruhigem Schneefall hielt sich den 1. Jan. bei hohem Barometerstande fort. In der Nacht vom 1. bis zum 2. Jan. hörte man einige Windstösse, welche eine Veränderung dieser Periode vermuthen liessen. Der anbrechende Morgen bestätigte diese Vermuthung. Der Wind stürmte aus W.; das Barometer war von 27. 1. 5 auf 26. 11. 0 gefallen. Die Lufttemperatur, welche Abends zuvor sich 10° — R. hielt, war in der Nacht bedeutend gestiegen und wurde Morgens um 7 ½: 2,5° — 0 gefunden. Es war mithin plötzlich eine Westperiode bei stürmischer Luft eingetreten, und es schneiete schon dabei den 2. Jan., jedoch mässig, fort. Der Schnee war grossflockig und in den Mittagsstunden glätteisartig. Dadurch bildete sich ein fester Ueberzug auf dem ersten Ostschnee, weshalb man den später fallenden leicht ganz abgesondert sammeln konnte. Der Weststurm dauerte noch Abends fort und das Thermometer war auf 0 gestiegen. Der Sturm wurde in der Nacht vom 2. bis 3. Jan. noch stärker und dabei schneiete es sehr stark, während das Thermometer zwischen 0 und 1° — 0 schwankte. Das Barometer blieb auf 26. 10. 1 stehen, und der Wind, etwas ruhiger werdend, ging in N. W. über. Es wurde nun am 3. Jan. früh um 9 U. von dem in der Nacht gefallenen Schnee die nöthige Menge im Freien gesammelt. Er war viel dichter als der Ostschnee. Durch das Mikroskop betrachtet liessen sich keine regelmässigen Schneesterne in ihm wahrnehmen; es zeigten sich verworrene Nadeln und Federn, und an den Spitzen beider zeigten sich häufig kleine Eiskügelchen, welche eine anfangende Schmelzung und Wiedergerinnung bewiesen. Ich bezeichne diese Varietät mit dem Namen *Westschnee*.

*3) Wassergehalt bei den Schneevarietäten.*

a) 1000 Volumina des Ostschnee's, gaben wegen seiner ungemeinen Lockerheit nur 43 Volumina Wasser von völlig klarer Beschaffenheit.

b) 1000 Volumina des Westschnee's lieferten die bedeutende Menge von 221 Vol. ebenfalls völlig klaren Wassers. Es war mithin dieser Schnee 5 Mal dichter als der früher gefallene Ostschnee.

Beide Schneearten waren in grosse Porcellangefässe, deren jedes 13 Dresdn. Kannen = 26 Pfd. fassten, ohne sie zusammen zu drücken, gemessen, und bei einer Temperatur von 12 bis 16° R. während 24 Stunden allmählig eingeschmolzen.

*4) Gasgehalt der Schneevarietäten.*

a) 1000 Volumina des Ostschnee's gaben 33,31 Volumina Gas bei 10° R. + Temperatur und bei dem Barometerstande = 26. 10. 2. Dieses Gas war gemengt aus:

| | |
|---|---|
| Sauerstoffgas . | 10,23 |
| Kohlensäuregas | 0,27 |
| Stickgas . . | 22,81 |
| | 33,31. |

b) 1000 Volumina des Westschnee's gaben 34,09 Vol. Gas, gemengt aus:

| | |
|---|---|
| Sauerstoffgas . | 10,27 |
| Kohlensäure . | 0,35 |
| Stickgas . . | 23,47 |
| | 34,09. |

Beide Gase verhielten sich mithin fast gleich, nämlich 30-procentig an Sauerstoffgas und 1procentig an kohlensaurem Gase.

Der Sauerstoffgehalt wurde durch das Phosphoreudiometer sowohl als durch das Döbereiner'sche Platineudiometer bestimmt. Der Gehalt an Kohlensäure konnte nur durch Bearbeitung einer grösseren Menge der Schneewässer gefunden und berechnet werden. Dieserhalb wurden 1000 P. C.-Zoll des Wassers in einem grossen zinnernen Kolben ausgekocht und das sich entwickelnde Gas wurde durch 3 kleine mit Barytwasser gefüllte Flaschen des Woulfisch'schen Apparats geleitet. In der ersten Flasche entstand eine merkliche Trübung;

in der zweiten eine kaum merkliche, und das Wasser der dritten Flasche blieb klar. Da mir die Quantität des fallenden kohlensauren Baryts noch zu gering zum Sammeln und Verwiegen schien, so trieb ich noch zwei Mal dieselbe Menge Gas durch den Inhalt der Flaschen, und hatte daher 3000 C.-Z. von jeder Sorte des Schneewassers entgaset. Aus der Quantität des gesammelten entwässerten Baryts wurde nun auf die bekannte Weise die Menge der Kohlensäure bestimmt.

*5) Verhalten der Schneewasser gegen die Reagentien.*

a) In dem Wasser des Ostschnee's war, mit Ausnahme der salpetersauren Silberlösung, durch *Keinees der Reagentien*, welche bei der Prüfung der Wässer angewendet werden, irgend eine Reaction wahrnehmbar. Mit diesem Reagens versetzt blieb das Wasser anfänglich zwar hell, zeigte aber nach 5 Minuten eine Spur von Trübung. Dem Tages- und dem Sonnenlichte ausgesetzt wurde dieses mit Silbersolution versetzte Wasser *roth*. Ein vergleichender Versuch zeigte mir den Grad der Röthe gleich einen Theil Burgunderweines mit 7 Theilen Wasser verdünnt. Wurde das Wasser bis auf den zehnten Theil eingedampft, so entstand sogleich eine Trübung durch die Silbersolution, und die Röthung des mit derselben versetzten Wassers war sehr stark; auch die Goldsolution veränderte das Wasser in das Blasspurpurfarbene.

b) Das Wasser des Westschnee's wurde sogleich durch Hinzugiessung des salpetersauren Silberoxydes ganz schwach getrübt, und wurde in diesem Zustande durch das Sonnenlicht bald *schwärzlich* gefärbt. Die Goldsolution liess es unverändert. Kleesaures Ammoniak gab nach 2stündigem Stehen einen geringen flockigen Niederschlag. Ausserdem wirkte kein Reagens. Bis auf den zehnten Theil eingedampft, gab dieses Wasser mit Silbersolution eine starke sich im Lichte dunkel grauschwarz färbende Trübung. Kleesaures Ammoniak zeigte ebenfalls sogleich Trübung, und auch salpetersaurer Baryt, so wie Aetzammoniak brachten eine Spur von Trübung hervor.

Aus diesen Prüfungen ergab sich nun folgende Verschiedenheit beider Schneearten:

Der Ostschnee, aus langsam, über trockenes Land ziehen-
n Wolken gefallen, enthielt keine Spur von Chlor- oder
hwefelsauren Verbindungen, wohl aber das schon von Marg-
:af wahrgenommene und durch Zimmermann etwas näher be-
ichnete, aber immer noch problematische *Pyrrhin* *). In dem
'asser des Westschnee's war von letzterem nichts wahrzuneh-
n, wohl aber zeigten sich deutliche Spuren der salzigen Be-
ndtheile wahrscheinlich der Nordsee. Meiner Meinung nach
das Pyrrhin nichts anderes, als Humus der Sonnenstäubchen
m trockenen Lande aufgewehet, so wie die salzigen Bestand-
eile durch die Stürme aus den Meere als höchst feiner Mee-
s-Staub — gleich den Nebeln der Wasserfälle den Wolken
geführt werden. In der Nähe der Meere selbst ist ein sol-
er Gehalt an Salzen im Regenwasser oft so gross, dass
lanzen damit belegt werden, und dergleichen Meteore mit dem
men Salzstürme bezeichnet worden sind. Geringere Reste
ser Salze können nun leicht weiter dem Continente zuge-
hrt werden. Dass sich von den Salzen der Meere immer
hr Chlorcalcium und Chlormagnesium als Kochsalz in dem Was-
r der West- und Nordweststürme einfinden, kann vielleicht
rch die stärkere Adhäsion der erstgenannten Salze an das
'asser erklärt werden.

*6) Einige Versuche zur Trennung des Chlorsilbers vom Pyr-rhinsilber.*

Da das Pyrrhin am häufigsten mit Chlorsalzen in Verbin-
ng in dem Atmosphärwasser vorkommt, so ist es in mehr-
her Hinsicht wichtig, ein Trennungsmittel beider Substanzen
a erforschen. Ich stellte deshalb einige Versuche zur Errei-
ung dieses Zweckes an, und der eine dieser Versuche ge-
ng doch so weit, dass ich hoffen darf, in der Folge durch
ie solche Trennung die Natur des Pyrrhins näher kennen zu
nen. Ehe ich die versuchten Scheidungsmethoden genauer
hreibe, will ich noch bemerken, dass sich ein durch Sil-
lution im Sonnenlichte geschwärztes chlorhaltiges Meteor-
ser leichter sedimentirt, als das eben so behandelte pyrrhin-

*) Möchten doch die Besitzer der besten Mikroskope die Atmo-
härwasser genau untersuchen. Am Ende finden sie auch in ihnen
usionsthierchen, welche durch die Silbersolution getödtet werden.

haltige. Das erstere finde ich gewöhnlich schon am zweite Tage geklärt, während das letztere oft gegen 8 Tage Ze zur Sedimentirung bedarf; dabei hat sich ein dünner Anflu von Pyrrhinsilber so fest an das Glas angelegt, dass man das selbe nur mittelst eines lang gestielten Pinsels zum Abfiltrir lösen kann. Dessen ungeachtet kann dieses verschiedene Verhal ten kein sicheres Trennungsmittel abgeben, da sich ebenfal beide Präcipitate mit einander theils niederschlagen, theils an hängen können.

Nachdem ich nun während mehrerer Wochen von den ver schiedenen silberhaltigen Niederschlägen eine Partie von un gefähr 10 Gran auf einem Filter gesammelt und vollkomm ausgesüsst hatte, nahm ich einen Theil des braunschwärzlich Präcipitats noch feucht vom Filter und brachte ihn in eine hi reichende Menge starken Aetzammoniaks, in der Hoffnung da sich das Chlorsilber lösen, und das Pyrrhinsilber ungelöst ble ben sollte. Das Gemenge erschien bräunlich und halbdurch sichtig. Nach zweitägigem Digeriren bei der Zimmertempera tur unternahm ich die Filtration. Das Filtrat war blassbräun lich und wurde trotz des öfteren Zurückgiessens auf das Fi trum nicht klar. Da ich nun sahe, dass nicht das Chlorsilb allein aufgelöst, sondern auch das Pyrrhinsilber wenigstens n angegriffen war, stellte ich diesen Scheidungsversuch ein, u behandelte den rückgebliebenen Theil des Niederschlages na Welter's Methode sogleich auf dem Filter mit siedendheiss Kochsalzsolution. Ich süsste ihn so lange mit dieser aus, a die durchlaufende Flüssigkeit in einer hinreichenden Menge ka ten Wassers noch Chlorsilber fallen liess. Dabei verblieb n schwarzrothes Pyrrhinsilber auf dem Filter zurück, und es kon ten einige Grane desselben vom Filter getrennt werden. Die geringe Menge reichte nun kaum zu einer Löthrohrprobe hi Sie wurde in der Reductionsflamme schwarz, gab eine Sp von brenzlich riechendem Dampf, und verbrannte in der Flam menspitze mit Glimmen, wonach ein dünnes Silberhäutchen a der kleinen als Unterlage gebrauchten Thon-Capelle zurüc blieb. Es ist mir durch diesen Versuch doch nun klar gewor den, *dass das Pyrrhinsilber von Chlorsilber durch siedend Kochsalzlösung getrennt werden kann,* und *dass sich das Pyr rhin gleich einem brennbaren organischen Körper verhält.*

*Versuche über die Frage: ob das Gas, welches das Schneewasser iefert, bereits als solches in den Schneekrystallen eingeschlossen sei.*

### Erster Versuch.

Zu diesem und den folgenden Versuchen wählte ich sei- grösseren Dichtigkeit wegen den am $^2/_3$ Januar gefallenen stschnee. Ich füllte mit diesem Schnee ein hohes, oben arf abgeschnittenes Cylinderglas von 100 C.-Z. Inhalt. Die llung des Glases erfolgte im Hofe, nachdem das Glas in nee gestellt die Temperatur der Luft und des Schnee's 1,0—0 R. angenommen hatte. Nun goss ich zu dem Schnee Glase bis zu der völligen Füllung desselben zuvor ausge- htes und ohne Luftzutritt erkaltetes, mithin luftfreies Was- , wobei mittelst eines massiven Glasstabes die gemengte nee- und Wassermasse gelinde gerührt wurde, um die a am Schnee hängenden Luftbläschen aufsteigen zu machen. hinzugegossene Wasser war zuvor bis auf 1° + 0 R. ab- ühlt worden. Darauf bedeckte ich das genau gefüllte Cy- erglas mit einer kleinen geschliffenen Glastafel und stellte selbe umgekehrt in eine 30 Pfd. Quecksilber enthaltende cellanschale. Der ganze Apparat wurde nun, nachdem das s mit einem Gewichtsstück beschwert war, in ein Zimmer ragen, in welchem eine Temperatur von 12—14° R. durch zung unterhalten wurde. Darauf maass ich das verbrauchte sser und fand 77,5 C.-Z. desselben fehlend. Es hatten dem- h 100 C.-Z. Schnee 77,5 C.-Z. luftfreies Wasser in die ischenräume aufgenommen. Am anderen Tage fand ich den nee im Wasser völlig gelöst, aber gegen meine Erwartung, tz der Sorgfalt des Aufrührens bei der Vermengung des nee's mit dem Wasser, eine ziemlich grosse Luftblase, wel- e ich ungefähr $^1/_2$ C.-Z. Vol. schätzte, über dem Wasser im linderglase. Da es mithin ungewiss war, ob dieses Gas sich ährend des Schmelzens des Schnee's im Wasser wirk- h aus letzterem entwickelt habe, oder nur aus der Umgebung t Luft an den Schneekrystallen hängen geblieben sei, so wie- rholte ich die Füllung des Cylinders mit Schnee und aus- kochtem Wasser auf eine andere Art. Ich drückte nämlich n Schnee in das Glas mit einer blanken gestielten Bleischeibe

in dünnen Lagen über einander allmählig fest ein und goss nun wie das erste Mal, aber ohne Umrühren, welches sich auch wegen der Steifheit der Masse nicht gut hätte thun lassen, Wasser nach. Es wurden hierzu 55 C.-Z. Wasser gebraucht, und es war mithin der Schnee um mehr als das Doppelte seines Volumens zusammengepresst eingemessen worden. Da nun nach dem Einschmelzen des Schnee's mit dem Wasser wie bei dem ersten Versuche verfahren, nur eine noch kleinere Gasblase als das erste Mal über dem Wasser stand, so liess sich wohl mit Gewissheit annehmen, dass diese nur am Schnee hängen gebliebene atmosphärische Luft sei.

Der Gesammtinhalt des Wassers im Cylinderglase bestand nun aus 45 Maasstheilen Westschneewassers und aus 55 Maasstheilen luftfreien Wassers minus der kleinen etwa $\frac{1}{5}$ C.-Z. grossen Luftblase.

Es wurden diese 100 C.-Z. gemischten Schnee- und ausgekochten Wassers auf 2 Mal in dem von mir früher beschriebenen*) 50 C.-Z. fassenden Apparate gehörig ausgekocht. Da bei der zweiten Füllung des Apparats eine geringe Menge Wasser fehlte, so wurde dieses durch ausgekochtes Wasser ersetzt, wie denn auch jedes Mal das Gasentbindungsröhrchen mit solchem Wasser gefüllt wurde.

Die ersten 50 C.-Z. des Wassers gaben 0,247 C.-Z.
Die zweiten - - - - 0,246 -
Summa 0,493 Gas.

Wenn nun aber (s. S. 4) 100 C.-Z. des Westschneewassers 3,33 C.-Z. Luft durch das Auskochen gaben, so hätte die 45 C.-Z. Schneewasser enthaltende Wassermenge 1,479 C.-Z. Luft liefern sollen. Es fehlten mithin $\frac{2}{3}$ der Gasmenge und es wurde durch diesen Versuch wenigstens so viel bewiesen, *dass der Schnee zuerst bei seinem langsamen Schmelzen unter dem Zutritte und vermöge des Druckes der atmosphärischen Luft den grössten Theil des Gases absorbirt*, welchen nun das Schneewasser bei dem Auskochen hergiebt. Es kann sogar möglich sein, dass auch selbst das übrige Dritttheil Luft noch von der dem Schnee adhärirenden Luft während seines Einschmelzens im ausgekochten Wasser eingesogen sei. Um

*) S. dieses Journal B. I, S. 105.

dieses auszumitteln, müsste die Luftpumpe zweckmässig angewendet werden.

Wenn nun der Schnee bei seinem Schmelzen in atmosphärischer Luft von dieser einen Theil absorbirt und wenn das dadurch gebildete Wasser bei dem Auskochen ein Gas liefert, welches 9 p. C. sauerstoffreicher als gewöhnliches Atmosphärgas ist, so muss auch durch das Schmelzen des Schnee's das ihn umgebende Atmosphärgas sauerstoffärmer werden. Es wurde diese Annahme durch nachfolgenden Versuch völlig bestätigt. Ich füllte das oben genannte zu dergleichen Versuchen graduirte Cylinderglas mit Westschnee und sperrte es über Quecksilber. Es musste daher (s. S. 4) ungefähr 22,5 Vol. Schnee, mit 77,5 Vol. atmosphärischer Luft umgeben, enthalten. Damit der im Glase mit Luft eingesperrte Schnee möglichst langsam einschmelzen möchte, suchte ich ihn einer wenig über dem Gefrierpunct erwärmten Luft auszusetzen und diese fand sich in einem nicht geheizten Zimmer des Laboratoriums. In diesem hielt sich die Wärme 2 bis 3 Grad + 0, während sie im Freien zu dieser Zeit zwischen 0 und 3° — 0 R. wechselte. An dem Tage der Füllung des Cylinders mit Schnee und Luft zeigte die letztere am Füllungsplatze über dem Hofe der Bergacademie bei zwei eudiometrischen Prüfungen: durch das Phosphoreudiometer 20,93 und durch Döbereiner's Platineudiometer 20,95 Maassprocent Sauerstoffgehalt. Das Schmelzen des Schnee's in dem Vorzimmer ging so langsam von Statten, dass ich am 4ten Tage frühe noch einen kleinen Rest von ungeschmolzenem Schnee in dem über dem Quecksilber stehenden Wasser fand. Nachdem dieser Rest nach Uebertragung des Apparats in ein geheiztes Zimmer eingeschmolzen war, wurde die über dem Schneewasser stehende Luft eudiometrisch geprüft und zeigte durch das Phosphoreudiometer 19,71, so wie durch das Platineudiometer 19,72 p. C. Sauerstoffgehalt. Bei Wiederholung des Versuches mit sehr stark eingepresstem Schnee fand sich der Sauerstoffgehalt der Luft bis auf 18,91 p. C. durch das Schmelzen desselben vermindert.

Es stimmen nun alle vorherstehende Versuche dahin überein, dass der Schnee zuerst bei dem Schmelzen in atmosphärischer Luft den grössten Theil seines Gasgehaltes erhält und dabei der atmosphärischen Luft Sauerstoff entnimmt.

## *Zusatz.*

Nachdem ich mich über die im vorigen beschriebenen Versuche und deren Resultate mit meinem hochgeschätzten Freunde, Hrn. Bergr. Freiesleben unterhielt, machte mich derselbe auf die Beobachtung Boussingault's, dass der Schnee bei dem Schmelzen Stickgas entwickelle, aufmerksam, und verwies mich auf die Zeitschrift: *Annalen der Erd-, Völker- und Staatenkunde* (Forts. der Hertha) B. XII, S. 498. Bei dem Durchlesen des mir bis dahin unbekannten, sehr lehrreichen Reiseberichts des berühmten französischen Naturforschers, fand ich denn auch S. 510: dass derselbe eine Luft, welche sich aus dem Schnee von Chillapullu durch Schmelzen in einer Flasche entwickelt hatte, durch das Phosphoreudiometer untersuchte, und in 82 Theilen diese Luft 68 Stickgas, d. i. in 100 nur 17,01 Sauerstoffgas fand. Dass dieses Gas noch sauerstoffärmer als das oben von mir untersuchte sich zeigte, rührt wohl daher, dass der von Hrn. Boussingault untersuchte Schnee im Zustande des Schmelzens durch Sonnenwärme gefüllt, schon eine grössere Menge stickstoffreicherer Luft in seinen Zwischenräumen enthielt. Wenn nun übrigens Herr Boussingault S. 511 die Anstellung noch fernerer Versuche über die Art, wie der schmelzende Schnee die ihn umgebende Luft stickstoffreicher macht, wünscht, so werden ihm hoffentlich die meinigen, als Beitrag zur Erklärung dieser Erscheinung, willkommen sein.

---

# Mittheilungen vermischten Inhalts.

---

I.

## *Ueber Runkelrübenzuckerfabrication, vorzüglich in Betreff der Klärung des rohen Safts mit Gips und Kalk,*

von

J. H. F. Lohmann in Goslar,

vormals Vorsteher der Zuckerfabrik in Althaldensleben und Apotheker.

Bei dem Wiederentstehen der Runkelrübenzuckerfabrication im Vaterlande der Entdeckung, nachdem sie drei Mal vergessen, verhöhnt, verrufen worden und nun einem Monopolisiren für diejenigen entgegengeht, welche Gold genug besitzen, um ein angebliches Geheimniss zu erkaufen und Einfluss genug, um die Bedingung der Alleinbenutzung innerhalb eines gewissen Bezirks, wozu das Geheimniss eidlich verpflichtet, in Ausführung zu bringen, wie ein solches Privilegium von der Hannover'schen Regierung dem Dr. Schwarz und Cons. in Einbeck ertheilt worden — muss jeder, der die Wichtigkeit dieser Fabrication erkennt und einsieht, wie wenig sie, die die Production eines unentbehrlichen Nahrungs- und Luxusbedürfnisses zum Zweck hat — wie ein solches unstreitig der Zukker ist — Gegenstand eines Monopoliums sein und privilegirt werden könne, sich berufen fühlen, seine Erfahrungen gemeinnützig zu machen und, fern von egoistischem Eigennutz und Geheimnisskrämerei, den schönsten Lohn seiner Bemühungen darin finden, dass sie emporblühe, sich immer weiter verbreite und die Unternehmer durch angemessenen Gewinn belohne.

Diese Motive waren es, die die frühere, über diesen Gegenstand herausgegebene Schrift veranlassten *) und auch die vor Kurzem erschienene Ergänzung derselben leiteten **). Leider fand sich in dem langen Zeitraum von 20 Jahren, der zwischen dem Erscheinen der ersten und letzten Schrift verflossen ist, nur dürftige Gelegenheit, jene umfassenden Erfahrungen zu wiederholen, wozu die grossartige, von dem verewigten Nathusius in Althaldensleben unternommene Anlage Gelegenheit gab. Alle Bestrebungen, dahin zu gelangen, waren umsonst — und so konnte in den Ergänzungen nur gegeben werden, was eben die Umstände möglich machten. Der Mangel einer solchen Gelegenheit erscheint um so fühlbarer, als die in den beiden Schriften mitgetheilten Erfahrungen theils, mit Stillschweigen übergangen, als fremdes Eigenthum erscheinen, theils gemissdeutet und in Zweifel gezogen worden. Ersteres ist mit grosser Wahrscheinlichkeit bei der grosssprecherischen Zier-Hanewald-Arnoldi'schen Anpreisung anzunehmen, wie der Beweis in der neuen Schrift geführt worden, letzteres der Fall bei der vom Hrn. O.-B.-C. Brandé in Hannover versuchten Anwendung des in der älteren Schrift angedeuteten Verfahrens, den rohen Rübensaft mit Gips und Kalk zu klären, was aus den „Mittheilungen des Gewerbe-Vereins für das Königreich Hannover" in dieses Journal übergegangen ist.

Herr Oberbergcommissär Brandé theilt hierüber Folgendes mit:

„Die erste chemische Operation, der man den Rübensaft unterwirft, um die Darstellung des Zuckers vorzubereiten, bezweckt die Abscheidung einer eiweissstoffartigen Materie, die den meisten Pflanzensäften eigen ist. Wiewohl die Menge dieses Stoffs im Rübensafte nur 1—2 p. C. beträgt, so hängt doch von der Ausscheidung derselben der Erfolg der weiteren Arbeiten wesentlich ab. Sehr viele Substanzen vermögen namentlich in der Wärme diese Scheidung zu bewirken; doch be-

*) Ueber den gegenwärtigen Zustand der Zuckerfabrication in Deutschland in Beziehung der Runkel- oder Zuckerrüben u. s. w. Magdeburg 1818.

**) Auf welche Weise kann die Zuckerfabrication aus Runkelrüben, für die Unternehmer vortheilhaft und für das Publicum nützlich werden. Ebendaselbst 1837.

schränkt man sich in den Fabriken auf die Anwendung von Kalk, oder der Schwefelsäure. Da die Anwendung dieser Mittel viel Umsicht und Uebung erfordert, so ist es nicht unnütz, darauf aufmerksam zu machen, dass der gebrannte Gips statt ihrer mit vorzüglich gutem Erfolge und vollkommenster Sicherheit angewendet werden kann. Auf ein Pfund des Safts reicht ein Quentchen Gipsmehl immer aus. Der Saft wird auf 40—50° R. erhitzt, das Gipsmehl, welches man vorläufig in einer geringen Menge der Flüssigkeit zerrührt hat, zugemischt und dann bis zum Sieden erhitzt. Dabei entsteht eine reichliche Ausscheidung, die zum Theil von der Oberfläche der Flüssigkeit abgesondert werden kann, anderen Theils aber als ein gebundener Niederschlag sich absetzt, von welchem die erkaltete Flüssigkeit, hinreichend geklärt, durch Abziehen entfernt werden kann. Der so geklärte Saft ist, obgleich wenig entfärbt, für die folgende Kalkbehandlung vortrefflich vorbereitet. Wird er bis zu schwacher alkalischer Reaction mit Kalk versetzt, auf die Hälfte eingekocht und dann auf's Neue geklärt, so erhält man eine weinhelle Flüssigkeit von angenehm süssem Geschmack, die bei weiterem Einkochen wenig dunkler wird und einen sehr guten Syrup liefert, welcher bei langsamem Eindicken eine blassgelbliche krystallinisch-körnige spröde Zuckermasse hinterlässt".

„Die Wirkung des Gipses auf den Rübensaft wurde schon vor 20 Jahren von Herrn Lohmann beobachtet und in der damaligen Fabrik zu Althaldensleben benutzt. Es wurde daselbst dem rohen Safte eine Mischung von Gips und Kalk zugesetzt. Bei diesem Verfahren geht indess, so weit ich urtheilen kann, der Nutzen des Gipses verloren. Es tritt dabei dieselbe Misslichkeit ein, welche die gewöhnliche Anwendung des Kalks begleitet; denn wird davon einem Safte mehr zugesetzt, als er bedarf, so bewirkt das Uebermaass von Kalk, auch wenn Gips dabei ist, eine verhältnissmässige Wiederauflösung der eiweissstoffartigen Materie und verdirbt die Arbeit. Der Gips dagegen, als ein neutraler Körper von sehr beschränkter Auflöslichkeit bringt nie eine nachtheilige Wirkung hervor, daher von ihm eine gewisse überall zureichende Dosis dem Safte zugesetzt werden kann. Die folgende Kalkbehandlung ist einer gleichfesten Bestimmung nicht fähig; ist die eiweissstoffartige

Materie aber erst entfernt, so schadet ein kleiner Ueberschuss von Kalk nicht, weil er im Laufe der weiteren Arbeit durch den Einfluss der Luft beseitigt wird, ohne irgend nachtheilig gewirkt zu haben".

Mit diesen Bemerkungen stehen die bei der Fabrication in Althaldensleben und auch sonst gemachten Erfahrungen in mancher Hinsicht in Widerspruch.

Was von einer Wiederauflösung der eiweissstoffartigen Materie bemerkt wird, wenn Gips und Kalk *gleichzeitig* (nicht in Mischung, wie Hr. B. sagt, denn in der S. 67 der angezogenen Schrift gegebenen Anweisung wird ausdrücklich die abgesonderte Behandlung des Kalks vorgeschrieben, um durch Besprengen mit der Hälfte Wasser ein Zerfallen zu bewirken und die etwa eingemengten Steine trennen zu können) — dem Safte zugesetzt werden, wobei dieselbe Misslichkeit eintrete, welche die gewöhnliche Anwendung des Kalks begleite und die Arbeit verderbe (es wäre zu wünschen gewesen, Hr. B. hätte angegeben, wodurch das Verderben der Arbeit sich zu erkennen gebe), so wurde diess weder bei den angestellten (S. 54 der Schrift beschriebenen) Versuchen, noch bei nachheriger Ausführung im Grossen beobachtet. Wie ausgezeichnet der Erfolg in letzterer Hinsicht gewesen, zeigt die S. 60 mitgetheilte Calculation über die Verwendung des mit Gips und Kalk geklärten Safts zu Handelssyrup, der, wie dabei bemerkt wird, wegen seiner intensiven höchst reinen Süsse reichlichen Absatz fand. Hätte ein Wiederauflösen des eiweissartigen Stoffs Statt gefunden, wäre mithin der Saft wieder trübe geworden, oder trübe geblieben und, wie nicht ausbleiben konnte, demselben damit ein unreiner Geschmack mitgetheilt worden, so würde kein so gesuchter Absatz Statt gefunden haben und der Centner dieses Syrups mit 10 Rthlr. verkauft worden sein, wie jene Berechnung zeigt. —

Es ist aber auch nicht einzusehen, wie ein Wiederauflösen des ein Mal Abgeschiedenen geschehen könne, da dessen Natur durch den Kalk sich gänzlich verändert und auch dieser nach Maassgabe seiner Wirkungssphäre in den kohlensauren Zustand muss versetzt werden, bei der reichlich vorhandenen kohlenstoffreichen auf das Kalkoxydhydrat einwirkenden Masse, wie schon dadurch bewiesen wird, dass das Abgeschiedene, des

Anfangs als Gerinnsel obenauf schwimmt, nach dem Zusatze des Gipskalks sofort zu Boden fällt und statt der schaumartigen leichten Beschaffenheit eine dichte rissige Masse von schmuzig grüner Farbe bildet, über welcher der weinhelle Saft sich lagert. Bei gutgelungener Klärung geht die Ablagerung so schnell vor sich, dass nach wenig Minuten der klare Saft abgelassen werden kann, was sofort geschehen muss, um fernere Einwirkung des vielleicht zu viel zugesetzten Kalks auf den Saft zu verhüten. Wenn Hr. B. ferner bemerkt, dass wenn die eiweissartige Materie erst entfernt sei, ein kleiner Ueberschuss an Kalk nicht schade, indem derselbe im Laufe der Arbeit durch den Einfluss der Luft beseitigt werde, ohne irgend nachtheilig gewirkt zu haben, so muss diese Behauptung sehr in Abrede gestellt werden. Weit wahrscheinlicher geschieht die Beseitigung mehr auf Kosten des Safts als der Luft, mithin muss ein Theil Zucker zersetzt werden, um den Kalk kohlensauer zu machen und damit ausser Wirksamkeit zu setzen.

Um diese nachtheilige Einwirkung möglichst zu verhindern, darf der Saft auch nicht, nach Hrn. B.'s Vorschlage, wenn derselbe mit Kalk versetzt worden, damit noch bis zur Hälfte eingekocht werden, sondern das Abklären muss sofort geschehen, so wie das Abgeschiedene zu Boden sich gesenkt hat. Ueberall muss bei der Operation des Klärens das Bestreben dahin gerichtet sein, die Wirksamkeit des Kalks scharf zu begrenzen, sie weder zu verhindern, noch das gesetzte Ziel überschreiten zu lassen. Eben deshalb muss demselben ein verwandter Körper zur Anziehung dargeboten werden, wie ein solcher der Gips ist, der damit basischen schwefelsauren Kalk vermittelt und wo, wenn der neutrale Gips nach Bucholz aus 33 Kalk, 43 Schwefelsäure und 24 Wasser besteht, diese Säuremasse noch eben so viel Kalk muss sättigen können, als im schwefelsauren Kali die 43,33 Säure 55,66 der Basis neutralisiren, so dass in die Mischung des natürlichen Gipses noch fast 2 Kalk eingehen und damit sich verbinden können. Schon Scheele machte die Beobachtung, dass die Schwefelsäure noch mehr Kalk zu binden vermöge, als im Gips vorkomme und ohne Zweifel beruht daher auf dieser Basicität eines schwefelsauren Kalks das Vermögen, der Saftmasse den nachtheilig vorhan-

denen Aetzkalk zu entziehen, den ganzen Gehalt an Zucker darstellbar zu machen, und denselben in vollkommenster Reinheit und Eigenthümlichkeit erscheinen zu lassen.

Die gleichzeitige Anwendung von Gips und Kalk in dem Verhältnisse, wie es S. 67 a. a. O. im Allgemeinen angegeben — auf 100 Quart Saft 16 Unzen Gips (es ist gleichviel, ob gebrannt oder roh) und 25 Loth Kalk, muss auch um deswillen geschehen, um die Fabrication möglichst zu beschleunigen und abzukürzen, da nach Hrn. B.'s Angabe ein *zweimaliges* Abklären geschehen muss, wie, wenn die Klärung mit Gips und Kalk zugleich geschieht, dass zuerst der Gips und insofern der Saft nicht völlig durchsichtig erscheint (nach Hrn. B. ist der Saft nach dem Zusatze des Gipses wenig entfärbt; früheren Beobachtungen zufolge ist derselbe ganz farblos, und noch nicht völlig klar, erst durch den Kalk erfolgt diess zugleich mit der Färbung), noch so lange Kalk zugesetzt wird, bis völlige Weinhelle entstanden ist, alle Arbeiten des Einfüllens, Klärens, Ablassens, Filtrirens vereinigt werden können. Wer es weiss, wie kostbar in Fabriken die Zeit ist und wie die höchste Aufgabe für den Fabricanten sein muss, in möglichst weniger Zeit möglichst viel mit einem Male zu verrichten, wie die Arbeiten oft drängen und einen kleinen Vortheil dem grösseren gewissen Verlust aufzuopfern das Interesse des Fabricanten nicht selten geradezu fordert, wie dieser Fall besonders bei der Rübenzuckerfabrication in Betreff der leichten Zersetzbarkeit der Rüben und des ausgepressten Saftes Statt findet, der wird die Nützlichkeit, ja die Nothwendigkeit der gleichzeitigen Anwendung des Gipses mit dem Kalke einsehen und die von Hrn. B. gerügte Misslichkeit und das Verderben der Arbeit mehr in einem zu grossen Ueberschuss an Kalk bei zu wenigem Gips und in der langen Berührung der zuckerhaltigen Flüssigkeit mit dem Kalke, während des Einkochens bis zur Hälfte, als darin finden, dass der Kalk mit dem Gipse zugleich angewandt wurde und dass dadurch ein verhältnissmässiges Wiederauflösen des eiweissartigen Stoffs veranlasst werde. Es wird diess um so weniger glaublich und jene Vermuthung, dass zu viel Kalk bei nicht entsprechendem Verhältniss von Gips nur allein gewissen Nachtheil bringe, erhält um so mehr das Uebergewicht, als nach einer neuen Beobachtung

von Payen der gebrannte Kalk mit dem Zucker eine Verbindung eingeht, die beim Sieden des Zuckers das Wasser so stark bindet, dass ein gänzliches Unbeweglichbleiben der siedenden Masse davon die Folge ist, was eine stärkere Erhizzung nothwendig macht. Es ist nur zu wahrscheinlich, dass die angenommene Meinung, ein Ueberschuss an Kalk wirke zur Darstellung des Zuckers vortheilhaft, die vielen stets abgeänderten, an Künstlichkeit wie an Kostspieligkeit sich überbietenden Vorrichtungen hauptsächlich veranlasst hat, welche gegenwärtig in Frankreich gebraucht werden, da nach Dubrunfaut*) die zur Klärung erforderlichen Mengen Kalk zwischen 5½ bis 21 Grammen auf das Liter Saft variiren; man müsse sich, bemerkt derselbe, bis zu einem kleinen Ueberschusse vorwagen, da der Kalk das Mittel sei, die fremdartigen Theile zu scheiden. Da aber die Mischung des Rübensafts so sehr nicht abändert, dass man das eine Mal die einfache und das andere Mal fast die vierfache Menge Kalk, um den Saft zu klären, nöthig hätte, so ist es fast gewiss, dass in den meisten Fällen zu viel Kalk zugesetzt wird und die von Payen beobachtete Erscheinung eintritt, dass die Masse aufhört zu sieden, dass nun stärkere Erhitzung Statt finden muss und dass folglich die vereinigte Wirkung des Feuers und der Aetzkraft des Kalks immer stärkere Färbung der Zuckermasse, mithin Zerstörung derselben veranlasst. Eben so einleuchtend ist, dass, da der Grund dieser Erscheinungen in dem freiwirkenden offenen Feuer gesucht wird, man darauf bedacht ist dieses zu vermeiden, und so entstanden die verschiedenartigen Dampf- und Luftapparate, welche stets abgeändert werden, ohne je vollkommen zu befriedigen, wie die erschienenen Preissaufgaben der Société d'agriculture und d'encouragement**) zur Genüge beweisen, so dass man mit einigen Abänderungen auf den ersten einfachen Weg der Bearbeitung, sowohl in mechanischer, als in chemischer Hinsicht jetzt zurückkommt, welcher bei gehöriger Umsicht auch vollkommen befriedigt. Denn die Erfahrung hat ergeben, dass, wenn auf die angegebene Weise verfahren wird, dass, wenn der durch Rei-

*) Dingler's Polytechn. Journal Bd. XXXVII, H. 3.

**) M. s. die oben angezeigte neuere Schrift.

ben, Pressen und Maceriren der ausgepressten Masse bis zu deren völliger Erschöpfung erhaltene Saft auf vorgedachte Weise geklärt, der klare Saft nach Abscheidung und Aussüssung des Ausgeschiedenen auf flachen Pfannen zum Verdampfen gebracht und diess fortgesetzt wird, bis ein schillerndes Häutchen entstanden, wenn der Saft dann von den niedergefallenen Kali- und Kalksalzen durch Ablagern und Durchseihen getrennt und über raschem Feuer zur Zuckerconsistenz gebracht, in der Kühlpfanne gesammelt und beim beginnenden Krystallisiren in hölzerne oder irdene befeuchtete Formen gefüllt wird, man nach dem Ablaufen der etwa vorhandenen Melasse einen unzusammenhängenden, klein krystallinischen gelblichen Zucker von eigenthümlichem Geruch und reinsüssem Geschmacke in einer dem Rübengehalte entsprechenden Menge erhalte, im specifischen Gewichte etwas leichter, als der indische, welche Leichtigkeit derselbe auch in raffinirtem Zustande beibehält*). Diese bei gleichem Gewichte eine grössere Masse darstellende Eigenschaft ist dem Rübenzucker im Handelsverkehr nicht nachtheilig, vielmehr dient solche zu dessen Empfehlung. Es wäre zu wünschen, dass man dahin gelangte, gleich bei der ersten Darstellung den Zucker weiss und ungefärbt zu erhalten; auch wird dieses durch wiederholte Behandlung mit thierischer Kohle zu erlangen sein. Da aber die theilweise mit vorhandene Malasse bei dem Durchsickern einen festen Zusammenhang der Zuckertheile verhindert, diese daher in der Form nicht erscheinen können, die im Handel üblich ist, so wird bei der ersten Darstellung, wo die Zersetzbarkeit des rohen Safts Beschleunigung der Arbeiten nöthig macht und das wiederholte Filtriren solche sehr aufhält, es gewiss rathsamer sein, die thierische Kohle nicht anzuwenden, oder sie bei der Klärung gleich zuzusetzen, nachdem die Zusatzmenge des Kalks zuvor ausgemittelt worden, wo die Kohle nach der Operation theils mit

*) Aus der Hanewald'schen Fabrik in Quedlinburg erhaltene Proben von rohem und raffinirtem Zucker stimmen mit dieser Beschreibung überein. Der Rohzucker ist von hellgelblicher Farbe und, wie das hin und wieder sichtbare Kohlichte beweist, durch Kohlenpulver theilweise entfärbt; der raffinirte Zucker ist völlig weiss, hart und ebenfalls leicht, von dem in Althaldensleben auf gewöhnlichem Wege erhaltenen übrigens nicht verschieden.

dem Schaum abgeschöpft, theils mit dem Niederschlage gesammelt und auf diese Weise leichter und schneller, ohne Anwendung von Blut wieder abgeschieden werden kann; etwa mit durchlaufende dem Safte beigemengt bleibende Kohle bleibt bei dem nachherigen Wiederauflösen zurück und befördert das Krystallisiren des Zuckers. Dieser Weg der Scheidung und Darstellung des Zuckers ist im Grossen und Kleinen ausführbar und daher auch gewiss der einfachste zur chemischen Analyse, wenn diese aus dem Gesichtspuncte der Fabrication unternommen wird. Bekanntlich bediente der Entdecker des Rübenzuckers, Marggraf, sich des Weingeistes, und im Kleinen mag dieser Weg der beste sein. Pelouze wählte, um den Zuckergehalt verschiedener Rübensorten in verschiedenen Wachsthumsperioden zu untersuchen, die Aufschliessung durch die Gährung, um den Zuckerstoff in Weingeist umzubilden, wo er nach der erhaltenen Menge, verglichen mit der auf demselben Wege aus raffinirtem Zucker dargestellten, den Zuckergehalt berechnete. Auch Hr. O.-B.-C. Brandé hat bei der Untersuchung aus verschiedenen Gegenden des hannover'schen Landes eingesandter Runkelrüben diesen Weg eingeschlagen, nach der Annahme, dass 100 Gewichtstheile krystallisirten Zuckers 42,45 Gewichtstheile Kohlenstoff, 100 Gew.-Th. Alkohols davon 52,65 Gew.-Th. enthalten, mithin 100 Gew.-Th. Zucker 53,3 an Alkohol produciren, und begleitet mit dieser Angabe folgende Bemerkung: „Es mag befremden, dass man einen so indirecten Weg einschlägt, um den Zuckergehalt des Rübensafts zu bestimmen. Wenn aber schon die blosse Darstellung des Zuckers im Kleinen Schwierigkeit hat, so ist die reine und scharfe Absonderung desselben vielleicht durch keines der bekannten Mittel erreichbar. Die Einführung der befolgten Methode ist daher, wenn sie das in sie gesetzte Vertrauen verdient, ein wesentlicher Gewinn; denn ist es auch zunächst die Menge des Products, wonach das Interesse des Fabricanten fragt, so ist es doch zur Beurtheilung des Werths seines Fabricationsverfahrens von grösster Wichtigkeit, zu wissen, welche Menge des Products möglicherweise aus einem Materiale producirt werden könne.“ Wie aber nun, wenn die Ergebnisse der Analyse den Unwerth des Fabricationsverfahrens insofern unzweifelhaft darlegten, als dieselben mit denen der Fa-

brication durchaus nicht stimmten? Was soll er thun, um es abzuändern? Muss, insofern er dazu sich ausser Stande sieht, nicht Entmuthigung, vielleicht gar das Einstellen der Fabrication die Folge sein, wie in voriger Zeit diess ja so sehr geschehen ist, dass sie in Deutschland ganz aufhörte? Wie kann der Fabricant auf sein Verfahren irgend Werth legen, wenn er bei allem Fleiss nur 6 — 7 p. C. Zucker darstellen kann, da die chemischen Analysen 10—12 p. C. anzeigen? Ist es, wenn diese zur Richtschnur und zum Maassstabe der Fabrication dienen sollen, nicht durchaus nothwendig, dass der Gegenstand dieser und der Analyse als übereinstimmender Typus dargestellt werde, der die Untersuchung aller erforderlichen Eigenschaften zulässt, und als Norm für die Fabrication gelten kann? Wie das zu erzielende Product muss aber auch das Verfahren gleich sein. In den indirecten Weg muss man um so mehr Misstrauen setzen, als die Grundlagen unsicher sind, worauf derselbe beruht. Es giebt vier verschiedene Angaben über das Bestandtheilverhältniss des Zuckers; mithin muss die Annahme, dass ²⁄₃ des Kohlenstoffs des vergohrenen Zuckers in dem gebildeten Alkohol wiedergefunden werden, der festen Bestimmung ebenfalls ermangeln. Wie leicht kann auch entweder in dem Normalversuche, oder in den darnach geleiteten Prüfungen durch raschere oder langsamere Gährung, oder ein nicht völlig das Verfliegen des Geistes hinderndes Schliessen der Gefässe ein Verlust herbeigeführt, oder durch ausgezeichnete Thätigkeit des Ferments, oder eine begünstigende gleichmässige Temperatur an Weingeist mehr gewonnen werden, wie Hr. B. diese Erfahrung selbst machte!

Wenn nun der praktische Werth der Wissenschaft hauptsächlich darin besteht, auf dem dunkeln Pfade der Benutzung weniger bekannter Stoffe vorzuleuchten und den richtigsten und vortheilhaftesten Weg der Bearbeitung aufzufinden, so kann dieser Zweck nur dann erreicht werden, wenn die von dem Analytiker eingeschlagene Methode der Untersuchung von dem Fabricanten auch im Grossen ausführbar gefunden wird. Wie könnte es hier nun schwierig sein, eine so ansehnliche Menge Saft, wie Rüben von 2 und mehreren Pfunden erwarten lassen, zu bearbeiten, sie erst für sich, dann mit Kalkwasser auszupressen, den Saft zu klären, abzusondern, abzudampfen, zu

versieden, auszutrocknen, zur Abscheidung der beigemengten Salze in Weingeist aufzulösen, zu filtriren und in tarirten Gefässen verdunsten zu lassen? Der Chemiker hat oft mit weit geringeren Mengen zu arbeiten und erreicht dennoch scharf bestimmte Resultate.

Wem die Gelegenheit günstig, mag in Betreff der Rübenzuckerfabrication als Gegenprobe auch die Behandlung mit Weingeist vornehmen, welches der einfachste und in Betracht der möglichen Wiedergewinnung des Weingeistes, dem grösseren Theile nach, auch vielleicht der am wenigsten kostspielige Untersuchungsweg sein möchte.

Bekanntlich hat Hr. Prof. Ficinus in Dresden denselben auch als Fabricationsverfahren vor Kurzem vorgeschlagen. Diesem dürfte aber hauptsächlich zweierlei entgegenstehen: Zuerst die fast höchste Entwässerung des Weingeistes bis zu 90%, wo also bedeutend geräumige Destillirgefässe vorhanden sein müssten, und bei den wiederholten Dephlegmirungen doch ein vielleicht nicht unansehnlicher Verlust an Weingeist nicht würde vermieden werden können. Dann ist aber auch noch das Bedenken, ob das auf diesem Wege Dargestellte ganz mit dem Handelszucker übereinstimme. Das Verhalten des Zukkers gegen den Kalk und dass dieser wesentlich nothwendig bei der Fabrication des Zuckers gefunden worden, machen es wahrscheinlich, dass dieser nicht sowohl Educt, als Product ist. Vorzüglich jene Beobachtung von Payen, dass beim Versieden der Zuckerkläre ein Zustand eintreten könne, wo dieselbe unbeweglich bleibe, was derselbe dadurch erklärt, dass ein vorhandener Antheil Kalk den Zucker anziehe und das Wasser binde, lässt fast keine andere Bestimmung zu, als dass Zucker und Kalk mit einander in Verbindung treten und sich gegenseitig ausgleichen.

Schon von Achard und früher noch von Anderen wurde diese starke gegenseitige Anziehung und theilweise dadurch bewirkte Zersetzung des Zuckers beobachtet, was eben die Veranlassung war, dass Achard statt des Kalks, ein anderes Scheidungsmittel des Eiweissstoffs, um den Saft klar darzustellen, versuchte. Er fand diess in der Schwefelsäure und als er späterhin wahrnahm, dass die Kreide, die er zur Hinwegnahme derselben benutzte, einen erwünschten Erfolg

nicht herbeizuführen vermochte, wovon er den Grund in der entweichenden Kohlensäure suchte, die, verweilend in der Flüssigkeit, die Krystallisation des Zuckers verhindere, dass mithin der Zusatz eines die Kohlensäure verschluckenden Stoffs nothwendig sei und als solchen den gebrannten Kalk erkannte, suchte er dessen Anwendung dadurch zu umgehen, dass er Kreide in eigenen Oefen brennen liess und davon nur so viel zusetzte, als zur Absorption nöthig schien.

Ebenfalls ergaben die während der in Althaldensleben betriebenen Zuckerfabrication angestellten Versuche nicht nur, dass der Kalk durch einen anderen basischen und absorbirenden Stoff nicht ersetzt werden könne, sondern es wurde dadurch auch schon damals wahrscheinlich, dass der Kalk wesentliches Erforderniss bei der Zuckerfabrication sei. Nachdem bei dem Versuche, wo auf 1 Berl. Quart Safts 60 Gran Kalk und 60 Gran Gips genommen waren, sich ergab, dass der ablaufende Syrup völlig krystallisirte, wird a. a. O. S. 54 ferner bemerkt: „Als die Versuche dahin fortgesetzt wurden, dass immer 5 Gran weniger Kalk auf 1 Quart Saft genommen wurden, wobei das Verhältniss des Gipses dasselbe blieb, so erfolgte das Krystallisiren langsamer, auch erzeugte sich davon im Verhältniss der abnehmenden Menge Kalk immer weniger, obgleich in grösseren Krystallen; die Melasse wurde im Gegentheil immer süsser und reiner und als das Verhältniss des Kalks so vermindert wurde, dass der Zusatz von Kalk nur 15 Gran über die zur Sättigung der im Rübensaft immer vorhandenen Säure erforderliche Menge, folglich 30 Gran auf 1 Quart betrug, so konnte die zur Syrupsdicke abgedampfte Saftmasse als Zuckersyrup dienen. Zu bemerken ist, dass, da um diese Zeit das Aufhören der Fabrication beschlossen war, dieser Syrup nicht hinreichend lange beobachtet werden konnte und also späterhin doch noch Zucker angeschossen sein kann. Dann aber konnte auch der Zustand der angewandten Rüben, die vielleicht schon von Frost, oder durch Gähren und Brennen über einander liegender Haufen gelitten haben konnten, jenen Erfolg herbeiführen; immer sind aber die bei den angewandten Kalkmengen beobachteten Erscheinungen merkwürdig und es dürfte entschieden sein, dass der Kalk zur Zuckerdarstellung unentbehrlich sei und wesentlich dabei einwirke.

Auch Fremy hat bekanntlich in neuerer Zeit *) eine directe Einwirkung des Kalks auf Zucker, Gummi, Stärkemehl beobachtet und daraus durch Destillation zwei flüchtige Stoffe, Aceton und Metaceton, erhalten, Verbindungen, die ohne Zweifel auch bei offenem Feuer entstehen und den Verlust an Zucker bei Fabricationen zum Theil erklären, wo zu viel Kalk angewandt und die Vorsicht unterlassen wurde, durch einen stärker verwandten Körper den Ueberschuss zu binden und dadurch die Zersetzung des Zuckers zu verhüten.

Was könnte unter diesen Umständen, bei der Erwägung, dass Zucker und Zuckerstoff die Grundlagen des organischen Lebens sind, bei der Wahrnehmung, dass die Fabriken, die sich mit der Darstellung desselben beschäftigen, sich in sich verschliessen und nur gegen Gold den Zutritt gestatten, dass Privilegien ertheilt werden und einzelne Bevorrechtigte nur die Erlaubniss erhalten, grosse Anlagen zu errichten, diese für einen gewissen Bezirk ausschliesslich zu betreiben, die Industrie um sich her also zu bannen, oder sie nur für sich zu benutzen und so eine neue Feudalaristokratie zu schaffen — was könnte dringender und wichtiger sein, als öffentliche Veranstaltungen, wo die Aufgabe: Ist die einheimische Zuckerfabrication für Deutschland vortheilhaft — aus jenen commerciellen und cammeralistischen Gesichtspuncten zu lösen versucht würde, um alle obschwebenden Zweifel und Unbestimmtheiten, auch in Betreff der Fabrication, zu beseitigen und zu berichtigen — ein um so gerechterer Wunsch, als mit Wahrscheinlichkeit vorauszusehen, dass, wenn es den Anstrengungen der Unternehmer gelingen sollte, mit dem ausländischen Zucker wetteifern und damit Preis halten zu können und so auf Zoll- und Steuereinnahme nachtheilig einzuwirken, der hier entstehende Ausfall durch Belastung der einheimischen Fabrication zu decken wird versucht werden, welcher Zeitpunct vielleicht dann gerade eintritt, wenn nach manchen Verlusten die Fabriken endlich zu einem festen regelmässigen Geschäftsgang gelangt sind und einigen Gewinn abwerfen. Hat der Staat durch errichtete Normalanstalten um Begründung des neuen Industriezweiges sich verdient gemacht, so kann Niemand das Recht solcher Besteuerung bestreiten, da solche nur als Zin eines angelegten Capi-

*) Journal für praktische Chemie Bd. VII, H. 7.

tals erscheinen kann. Umgekehrt, wenn nicht allein keine Unterstützungen, sondern vielmehr durch beschränkende Verfügungen und andere Hemmnisse Erschwerungen Statt gefunden haben, die Unternehmer daher sich ganz überlassen waren und den mühsam erstrebten Gewinn allein sich verdanken — sollte es auch dann noch gerecht sein, den Ueberschuss mit der Steuercasse zu theilen? Ohne Zweifel ist diesem Umstande, der gewissen Voraussicht einer künftigen Steuerpflicht jenes geheimnissvolle Verfahren mitzuzuschreiben, das sich vorzüglich in Deutschland bemerkbar macht, wo die Fabriken Festungen gleichen, die nur gegen Einlasskarten geöffnet werden. So ist die Hanewald'sche Fabrik bei Quedlinburg nicht allein überall mit Warnungstafeln umgeben, sondern auch mit Wachen umstellt, die versuchten Eingang mit Gewalt zurückweisen! Auri sacra fames — ein trauriges Zeichen der Zeit, ein so bedeutender Rückschritt in der Zeit, was Humanität betrifft, dass diese ängstliche Verwahrung vielleicht usurpirter Rechte — als der schneidendste Gegensatz jener liberalen Uneigennützigkeit hervortritt, welche der verdiente Nathusius den zahlreich seine Anstalten besuchenden Fremden auf die zuvorkommendste Weise zu erkennen gab, so dass diese nicht nur überall Zutritt hatten und jede gewünschte Erläuterung erhielten, sondern sogar Tage und Wochen oft fürstlich bedient und beherbergt wurden. Streng genommen, kann es von einem Privatunternehmer freilich nicht erwartet werden, dass er das, was ihm Anstrengung und einen Theil seines Vermögens gekostet hat, jedem Neugierigen zur Schau legen und diesen über das, was er zu wissen verlangt, belehren soll, was bei besuchten Anstalten keinen unbedeutenden Zeitaufwand fordert, so dass der in Althaldensleben bestellte Fremdenführer zur Zeit, als die Rübenzuckerfabrication dort betrieben wurde, fast unausgesetzt beschäftigt war. Diesen Zeitverlust abgerechnet, ist aber der durch solche gemeinnützige Mittheilungen entstehende Nachtheil so bedeutend nicht, als ängstliche Gemüther besorgen, denn, in der That, das blosse Beschauen, das Wissen reicht zur Gründung einer Anlage und zu deren Betriebe nicht zu. Abgesehen davon, dass bei Besichtigung verschiedenartiger Gegenstände das eine Bild das andere verdrängt und es an Zeit fehlt, das Gesehene zu ordnen und sich anzueignen, dass daher

gewöhnlich unklare Vorstellungen zurückbleiben, so müssen sich, um eine Fabrik zu gründen und im Schwunge zu erhalten, mancherlei innere und äussere Mittel noch vereinigen, wie die gegenwärtige Lage des Zuckerfabricationswesens nur zu deutlich beweist. Gesetzt aber, einige der Beschauenden brächten Aehnliches zu Stande, als ihnen in Augenschein zu nehmen vergönnet wurde, so kann nicht geradezu behauptet werden, dass entstehender Nachtheil durch diese Vergünstigung herbeigeführt worden, denn vielleicht schöpfte der spätere Unternehmer aus derselben Quelle, welcher die erste Unternehmung ihren Ursprung verdankte und er eignete sich blos das an, was gemeinsames Fortschreiten der Zeit ist. Nicht selten sind die Mittel des Einzelnen unzureichend, um Anstalten zu dem zu machen, was sie sein könnten, und gewiss finden diese Fälle in neuerer Zeit um so mehr Statt, als die Forderungen des Lebens und der Kunst sich steigern — sollen in diesem Fall schätzbare Erfindungen, wie sie der fortstrebenden wissenschaftlichen Kunst in ihrer folgerechten Entwickelung gleichsam wie von selbst entkeimen, entweder ganz unbenutzt bleiben, oder nur denen angehören, denen der Zufall sie finden liess; ist es nicht vielmehr Pflicht, dass sie auch zum Eigenthum derer gemacht werden, die in der Lage sind, nützliche Anwendung davon machen zu können? Welche Vorkehrungen sind in diesem Fall zu treffen? Ohne Zweifel können diese in nichts anderem bestehen, als dass vereinigt werde, was nur vereinzelt anzutreffen, was daher entweder durch den Staat, diesem Gesammtverbande aller Kräfte, oder durch Unternehmungen Einzelner, mittelst Actien, zu bewirken ist. Was in letzterer Hinsicht zu hoffen, dass zeigt der von den Herren Zier, Arnoldi und Hanewald in Betreff der Rübenzuckerfabrication gestiftete Bund; und wenn gleich nicht überall solche Geldspeculation einheimisch sein dürfte, wie durch diese Stiftung sich zu Tage gelegt hat, so lässt das fast nur berechnende Interesse der Zeit die Bildung eines Privatvereins von rein humaner Tendenz doch eben so wenig hoffen. Der Staatsverband, die an der Spitze desselben stehende Landesregierung ist es also, von der allein Hülfe erwartet werden kann und die, als den Zeitgeist leitende Macht, auch dazu verpflichtet ist, wie neuere und ältere Geschichte lehrt. Als mit der Verbrei-

tung der Reformation des Christenthums die Begriffe sich aufhellten, der Geist zu deren Ausbildung geweckt wurde, waren Anstalten nöthig, die dürftige Pflege, welche die Wissenschaften in den Klöstern genossen, zu verbessern, zu verallgemeinern: so entstanden Universitäten, die damals die Gelehrsamkeit allein ausmachende Theologie, Jurisprudenz und Medicin fester zu gründen und gründlicher zu verbreiten. Im Laufe der Zeit haben mit den Facultätswissenschaften noch manche andere Zweige des Wissens sich vereinigt und ausgebildet; vorzüglich strahlt hier die Naturkunde hervor. Alle diese verschiedenartigen Kenntnisse sind aus ihren Abgrenzungen herausgetreten, indem sie sich gegenseitig nothwendig geworden sind, so dass gegenwärtig ein *Ganzes*, ein encyklopädisches Wissen die Aufgabe der Zeit ist. Hier aber tritt nun das Bedürfniss ein, solches vorzüglich der Cultur der Naturwissenschaft Entsprossene in's praktische Leben einzuführen; auch die Kunst will geübt, gepflegt sein. Die schöne bildende Kunst, die Baukunst, die Malerei, die Musik hat bereits ihre Akademieen, ihre Conservatorien, ihre Theater, grosse Summen werden, damit sie im schönsten Glanze erscheinen mögen, aufgeboten und verwandt und Tausende von Menschen, aus Staatsmitteln, sind dadurch beschäftigt. Sollten die nothwendigen und nützlichen Künste der Industrie, die zur Erhaltung und ebenfalls Verschönerung des Lebens bestimmten Gewerbe nicht gleiche Anerkennung verdienen, sollten sie nicht auch Musteranstalten bedürfen, damit sie nicht minder wie jene das Höchste zu erstreben vermögen, sollten sie nicht um so mehr dazu auffordern, da sie, zurückgekehrt in's Leben, ihre Belohnung in sich selbst finden, dass sie Wirksamkeit um sich her zu verbreiten und statt weiterer Staatsmittel zu bedürfen, als die zu ihrem Gedeihen gehören, im Gegentheil durch die Abgaben die der Staat von ihnen fordert, dessen Bestehen sichern und erhalten? Ein Schritt zu solcher Unterstützung ist durch Errichtung von Gewerbschulen und polytechnischen Instituten geschehen, allein diese sind nur Stufen zum Schauplatz des Lebens, nicht dieses selbst. Vorbereitungsmittel dazu können sie bei zweckmässiger Einrichtung werden, sie können einen Umriss geben von dem, was gefordert und geleistet wird, nicht aber zu wirklicher Ausübung verhelfen. In mancher Hinsicht

ist die Schule sogar der Gegensatz des Lebens. Denn wenn dort der Lehrplan folgerechte Entwickelung vom Leichten zum Schweren bei überall rathendem und helfendem Beistande, Belohnung und Auszeichnung bei vorzüglich Geleistetem fordert und giebt, so zeigt ein Blick in's Leben, dass, umgekehrt, das Schwerste der Anfang ist, dass Hindernisse und Schwierigkeiten aller Art oft den stärksten Willen brechen, dass Intrigue und unedle Leidenschaft das Verdienst herabwürdigen und unterdrücken. Dazu nun die mangelnde Gelegenheit, die Erzeugnisse der immer höher strebenden Kunst weder beschauen, noch viel weniger die Art und Weise der Entstehung erforschen zu können, die im Finstern schleichende Geheimnisskrämerei, die selbst in Werkstätten den Herrn und Meister den Lehrlingen und Gehülfen Manches verschweigen lässt, was er für sich behält, die kostspieligen Wanderungern oft Hunderte von Meilen weit, ehe Arbeit gefunden wird, die in neuerer Zeit verschwundenen Gilde- und Zunftcassen zur Unterstützung, das durch die politische Lage veranlässte Verbot, durch Gewerbfleiss ausgezeichnete Länder zu besuchen, wie jetzt die Schweiz auf solche Weise gleichsam in die Acht erklärt ist — welcher Missstand gegenüber den Forderungen der Zeit, wie könnte diess ein gerechtes Verhältniss sein, wie könnten unter solchen Umständen die Gewerbe sich ausbilden, sie als Grundlagen des Staats, da sie den Nährstand bilden, jenem fortwährende Dauer sichern, Zufriedenheit und Wohlstand verbreiten helfen! Was durch Gewerbschulen nicht völlig erreicht werden kann, das suchen Gewerbevereine, wie sie in der neuesten Zeit entstanden sind, zur Vollendung zu bringen. Wären diese das, was sie sein könnten, Vereinigungen der Kunst mit der Wissenschaft, der Geldmittel mit dem Vermögen, solche nach allgemeinem Bedürfniss anzuwenden, des guten Willens mit der Kraft, so wäre Tüchtiges und Heilbringendes zu erwarten. Bis jetzt scheinen diese Vereine aber mehr anregend, als fördernd gewirkt zu haben und es fragt sich, ob das für die Anregung Bestimmte, Preisaustheilungen in Geld und Medaillen, als das Angemessenste angesehen werden kann, oder ob nicht vielmehr durch musterhafte Anlagen, durch Darstellungen theils unbekannter, theils neuer und wenig verbreiteter Gegenstände auf eine Weise, dass Zöglinge dafür angezogen

werden könnten, schneller und zweckmässiger zu wirken wäre, indem es der Anregung weniger bedarf, die jeder Werkthätige in sich selbst findet, als vielmehr Unterstützung in den Fällen nöthig ist, wo die eigene Kraft nicht ausreicht.

So sehr diese Bemerkungen aus dem Leben genommen scheinen, so wenig finden solche Anklang bei Behörden, die nur das Bestehende zu erhalten geneigt sind. Einsender dieses hatte Gelegenheit, diese Erfahrung an sich selbst zu machen. Auf Anlass des Eingangs erwähnten Privilegiums war an die oberste Landesstelle des Königreichs Hannover das Gesuch gerichtet gewesen, die Gründung einer Anstalt zu genehmigen, um die Runkelrübenzuckerfabrication zu verbreiten und dieselbe gemeinnützig zu machen, damit Alle, die nach ihrer Lage davon Gebrauch machen könnten, ohne grosse Kosten dazu in Stand gesetzt würden. Auf die ausführliche Auseinandersezzung der erreichbaren Vortheile und wie es dadurch möglich werden würde, diese Fabrication nach allen Seiten hin zu beurtheilen und Vortheile und Nachtheile gegen einander abzuwägen, erfolgte der in 3 Zeilen ausgefertigte Bescheid: Es ist bis jetzt Unsere Absicht nicht, eine Normal-Anstalt für die Zuckerfabrication aus Runkelrüben zu errichten. Hiermit scheint die Hoffnung aufgehört zu haben, diese Fabrication in den Kreis vaterländischer Gewerbe eingeführt zu sehen, was um so mehr zu bedauern, da gerade sie geeignet wäre, die Anlage zu jenem Bilde eines Gewerblebens abzugeben, wie zur Zeit, als diese Fabrication in Althaldensleben betrieben wurde, dort anzutreffen war und wie es auch jetzt, nach dem Tode des Stifters, nur auf andere Weise, noch zu finden ist, wo immer eine Fabrication aus der andern entsprang und die Grundlage dazu eine gutgeordnete Landwirthschaft war. Die Möglichkeit der Ausführung ist also in der Erfahrung dargethan und es ist nicht zu zweifeln, dass auch in anderer Zeit und unter anderen Umständen Gleiches wird zu Stande gebracht werden können. Der Stifter hat die Freude gehabt bei seinem Hinscheiden nicht allein seine Familie in grossem Wohlstande, sondern ein unansehnliches Dorf in eine blühende Colonie verwandelt zu sehen, welche Hunderten von Menschen Unterhalt giebt und nunmehr einen ehrenvollen Platz in der Topographie des Landes einnimmt. Aehnliche Gegenden sind fast überall,

man findet sie besonders im Königreich Hannover, wo besonders im Lüneburg'schen, Meppen'schen und Lingen'schen noch meilenweite menschenleere Strecken angetroffen werden, wo auf den Haide- und Moorländern oft kein Baum wächst und die ärmlichen Anwohner nur auf die Cultur dieses Bodens, soweit sie die Hülfsmittel dazu besitzen, angewiesen sind. Wie wohlthätig würde eine angemessenere Bewirthschaftung solchen Bodens wie auf die Bewohner selbst, so auch auf sehr entfernte Länder einwirken, wenn solcher, der Erfahrung zufolge, dem Bau der Runkelrübe zuträgliche Boden dazu benutzt würde! Das Königreich Hannover erfreut sich durch die Bemühungen des Physiographen, Hrn. Hofrath Meyer in Göttingen und die demselben zugeflossenen ansehnlichen Landesunterstützungen einer fast vollendeten Flora, eines Prachtwerkes, wie es wenig Länder besitzen mögen, wo die freiwachsenden wie die angebaueten Gewächse nach Bau und Nutzen beschrieben werden. Wie könnten schöner und würdiger diese Anstrengungen belohnt werden, als wenn die angedeuteten Anwendungen überall praktisch versucht und in's Leben geführt würden, und wenn eine vervollkommnete Gewerbsindustrie davon die Folge wäre! Die Universität Göttingen begeht in diesem Jahre ihre Säcularfeier, womit könnte diese angemessener verherrlicht werden, als wenn das, was sie in den 100 Jahren ihres Bestehens auch für Physiographie und Technologie gewirkt hat, durch Errichtung einer Gewerbsakademie gekrönt würde, wo sich Alles vereinigte, die Geschenke der Natur so weit möglich zu industriellen Betriebszweigen zu verarbeiten und darein zu verwandeln! —

Schliesslich noch die Erinnerung, dass die durch die Mittheilungen des Herrn O.-B.-C. Brandé veranlassten Gegenbemerkungen, wozu das Interesse der Fabrication aufforderte, unbeschadet der Hochachtung gegeben sind, welche ausgezeichneten Kenntnissen, verbunden mit der Bereitwilligkeit, damit zu unterstützen, gern Gerechtigkeit widerfahren lässt.

Goslar, im Januar 1837.

---

## II.

## *Chemische Notizen,*

von

R. Böttger.

(Schluss von S. 64.)

### *d) Eine auffallende, beim sogenannten Leidenfrost'schen Phänomene wahrgenommene Erscheinung.*

Bei Anstellung des Leidenfrost'schen Versuchs, einen Wassertropfen in einer ziemlich hellroth glühenden Platinschale ohne beträchtliche Verdampfung zu einer bedeutenden Grösse anwachsen zu lassen, nahm ich eine auffallende Erscheinung wahr, die leicht von Jedermann wird hervorgerufen werden können. Ich bemerkte nämlich, dass der rotirende Wassertropfen unter gewissen Bedingungen die mannigfaltigsten, aber bestimmtesten Formen anzunehmen im Stande sei. Verschiedene Experimentatoren, die den Leidenfrost'schen Versuch angestellt, führen zwar an, dass der rotirende Wassertropfen nicht selten die mannigfaltigsten Gestalten annehme, aber Niemand hat, meines Wissens, bis jetzt darauf aufmerksam gemacht, dass derselbe bei Zunahme seiner Masse *regelmässige, stets wiederkehrende, scharf begrenzte* Formen annimmt, die jedenfalls die Aufmerksamkeit der Physiker verdienen. Bis jetzt wage ich noch nicht, eine Erklärung dieser merkwürdigen Erscheinung zu geben, sondern beschränke mich nur, da hier wohl nicht eigentlich der Ort ist, rein physikalische Gegenstände ausführlich zur Sprache zu bringen, auf eine kurze Mittheilung des von mir Wahrgenommenen.

Um den folgenden Versuch fast jedes Mal gelingen zu sehen, verfährt man am zweckmässigsten, wenn man sich einer kleinen, etwa $1\frac{1}{2}$ par. Zoll im Durchmesser haltenden dünnen, ganz reinen, *runden,* etwas flachen Platinschale, die man über einer Lampe mit doppeltem Luftzug bis zum Rothglühen erhitzt, anwendet. Ausserdem bediene ich mich statt eines Tropfgläschens einer mit Kautschuk überbundenen Pipette, mittelst der ich nach Willkühr auf ein Mal *einen* oder *mehrere* Tropfen der bereits auf der glühenden Metallfläche rotirenden Wasserkugel hinzufügen kann. Sobald der rotirende Wassertropfen etwa so

gross als ein mittleres Schrotkorn ist, bemerkt man bekanntlich nichts Auffallendes, ebenso nicht, wenn derselbe zu der Grösse einer Erbse angewachsen ist. Fügt man nun aber vorsichtig mittelst der Pipette in kurzen Intervallen noch so viel Wasser hinzu, dass die Kugel ungefähr einen Durchmesser von 4 par. Linien zeigt, so nimmt die Kugel nach Verlauf von wenigen Secunden die Gestalt eines Sphäroids an, setzt man dann noch inen Tropfen Wasser hinzu, so verwandelt sich das Sphäroid vieder in eine etwas abgeplattete Kugel, die aber eben so schnell ich so zu sagen in ein Doppelsphäroid ( ) verwandelt. Setzt nan jetzt vorsichtig noch mehr Wasser hinzu, so dass der urchmesser der ganzen Masse etwa ½ Zoll oder darüber beägt, so sieht man die etwas abgeplattete Wasserkugel die erschiedenartigsten, stets äusserst regelmässigen Gestalten anehmen, nämlich je nach der Menge des Wassers und der tärke der darauf einwirkenden Flamme bald eine in 5, 7, 9, ald eine in 11 und 13 abgerundeten Spitzen auslaufende sternrmige Figur ( u. s. w.). Sobald nun die eine der die andere Figur zum Vorschein gekommen, bleibt sie ine längere Zeit unverändert, kühlt man sie aber durch Zusatz on einem Tropfen Wasser etwas ab, so nimmt sie wiederum ie Gestalt einer abgeplatteten Kugel an, die aber, sobald die lamme einige Zeit auf das Metallschälchen eingewirkt hat, re neue Gestalt wiederum verlässt, um sie mit der vorigen u vertauschen. Ueberlässt man aber z. B. den 11eckigen aberundeten Stern auf dem erhitzten Metallschälchen sich selbst, o sieht man, während das Wasser nach und nach allmählig erdampft, oft eine Ecke nach der andern verschwinden, bis ndlich, wenn die Wassermenge etwa bis auf das Volumen iner Erbse reducirt ist, die gewöhnliche Kugelform wieder intritt, welche bis zum letzten Wasseratom sichtbar bleibt.

) *Ueber die vorgeblich mit salpetersaurem und chlorwasserstoffsaurem Ammoniak hervorgebrachte Corrosion des Glases.*

In einigen chemischen Zeitschriften*) findet man eine aus Silliman's Journal**) entlehnte Notiz in Bezug auf die orrosive Eigenschaft eines Gemenges von Salmiak und saletersaurem Ammoniak auf Glas mitgetheilt, die, meinen

*) Unter andern im Pharm. Centralbl. II, 340.
**) B. XVIII, 373.

mehrfach darüber angestellten Versuchen zufolge, sich durchaus nicht als bewährt erwiesen hat und deshalb wohl verdient, hier zur Sprache gebracht zu werden. Ich träumte mir schon, als ich von der erwähnten überaus merkwürdigen Eigenschaft eines solchen Gemenges las, dass es nun den Glasätzern werde ein Leichtes sein, nach Willkühr und ohne alle Gefahr (die doch so manchmal bei Anwendung des Fluorwasserstoffgases entsteht) matte oder vertiefte Stellen auf einer Glasfläche hervorzubringen, und da mir daran lag, ein recht zweckmässiges und für den minder Geübten zugleich gefahrloses Verfahren, in Glas zu ätzen, kennen zu lernen und öffentlich mitzutheilen, so glaubte ich um so mehr das in den verschiedenen Journalen mitgetheilte Verfahren einer nähern Prüfung zu unterwerfen. Der Theorie nach stand schon zu vermuthen, dass, da hier von zwei Salzen, die eine und dieselbe Base haben, die Rede ist, keine wirkliche Zersetzung eintreten werde, und in der That konnte ich auch, in wie mannigfachen Mischungsverhältnissen ich auch beide Stoffe auf einander wirken liess, nicht die geringste Läsion der zu dem Versuche dienenden Uhrgläser wahrnehmen. Bei mehr als 10 verschiedenen Glassorten vermochte ich die in Rede stehende Wirkung nicht einzuleiten, ich vermuthe daher, dass nur bei *einigen* Glassorten (vielleicht nur bei solchen, in denen ein grosser Gehalt an Blei oder Alkali vorwaltet) diese Reaction Statt findet.

*f) Einfaches Mittel, wodurch man erkennen kann, ob Stärkemehl kleberhaltig ist, oder nicht.*

Wenn man nach Dr. Wach *) ungefähr 12 Gran *gewöhnliche Weizenstärke* mit etwa 6 Unzen Wasser in der Siedhitze behandelt und dazu einige Tropfen einer Lösung des frischbereiteten auflöslichen Berlinerblaus fügt, so färbt sich die kleisterartige Masse blau, während diess bei Anwendung einer gleichen Quantität reiner *Kartoffelstärke* nicht Statt findet. Ein ähnliches Verhalten wie das bei der Kartoffelstärke habe ich auch beim Arrow-root wahrgenommen und diess brachte mich auf die Vermuthung, dass Stärkemehl, welches nicht ganz kleberfrei ist, sich wahrscheinlich ganz so wie die käufliche Wei-

*) Siehe Schweig. Jahrb. d. Chem. u. Phys. XXI, 458.

ärke verhalten werde. In der That, mengt man reinem
offelstärkmehl etwas frisch bereiteten Kleber bei, so sieht
in dem Wach'schen Versuche augenblicklich eine Bläuung
ois zum Sieden erhitzten Gemenges eintreten, die, wie lange
auch kochen mag, nicht verschwindet. Da aber, um
Reaction deutlich hervortreten zu lassen, doch immer eine
iche Quantität Klebers erforderlich ist, und diess Verfah-
überdiess auch nicht wohl geeignet sein dürfte, besonders
Techniker ein Mittel in die Hand zu geben, wodurch es
leicht werde, kleberhaltige von kleberfreier Stärke zu un-
heiden, so machte mich der Zufall mit folgendem Ver-
n bekannt, das der Mittheilung wohl werth sein dürfte,
n es eben so zuverlässig als leicht und schnell von einem
n wird in Ausführung gebracht werden können: Ueber-
ttet man nämlich ungefähr 12 Gran der zu prüfenden
ke mit 12 Loth destill. Wasser, erhitzt letzteres bis zum
en und rührt dann mittelst eines Glasstabes das kleister-
e Fluidum tüchtig durch einander, so wird man finden,
dasjenige Stärkemehl, welches *vollkommen kleberfrei* ist,
t den *mindesten Schaum* auf der Oberfläche zum Vor-
in kommen lassen wird, und sollten bei sehr starkem Um-
en dennoch sich Schaumbläschen zeigen, so werden sol-
doch sicherlich *jedes Mal fast augenblicklich wieder ver-
vinden, wenn man zu rühren aufhört.* Hat man aber
kemehl vor sich, dem auch nur *eine Spur Kleber* an-
gt, so entsteht beim Umrühren der siedend heissen Flüs-
eit augenblicklich ein starker Schaum, *der nicht wieder
chwindet* und durch fortgesetztes Umrühren so angehäuft
den kann, dass er wie dichter Seifenschaum erscheint.
ses so überaus einfache Mittel, welches gar nichts zu wün-
n übrig lässt, dürfte besonders den Technikern zu em-
len sein!

---

## III.

## *Ueber die Glasmalerei.*

(Aus the London and Edinburgh phil. Mag. and Journ. of Science third Series No. 56 und No. 57 December 1836, S. 456.)

Da die in verschiedenen Werken enthaltenen Nachrichten hinsichtlich dieser schönen Kunst keineswegs befriedigend oder vollständig sind, so glaubte ich, dass einige Bemerkungen darüber, die eine kurze Uebersicht über die dabei sowohl in älteren als neueren Zeiten angewendeten Verfahrungsarten enthielten, für anziehend genug gehalten werden könnten, um ihnen Eingang in dieses Journal zu verschaffen.

Es ist eine sonderbare Thatsache, dass die Glasmalerei, welche in früherer Zeit vom einen Ende Europa's bis zum andern mit solchem Erfolg ausgeübt wurde, nach und nach so sehr ausser Gebrauch gekommen ist, dass sie im Anfange des vorigen Jahrhunderts allgemein als eine verlorne Kunst betrachtet wurde. Während des achtzehnten Jahrhunderts zog diese Kunst wiederum die Aufmerksamkeit auf sich, und es wurden viele Versuche gemacht sie wieder zu beleben. Neuere Künstler fanden bald, dass bei Anwendung der bei der Emailmalerei immer in Gebrauch gewesenen Verfahrungsarten die Arbeiten der alten Maler auf Glas meistentheils nachgeahmt werden könnten. Sie waren aber durchaus nicht im Stande, auch nur im Geringsten das glühende Roth nachzuahmen, welches einen so unvergleichlichen Glanz über die alten Fenster verbreitet, die immer noch so viele unserer Kirchen zieren. Sie hatten nichts, was die Stelle dieser glänzenden Farbe vertreten konnte, bis eine dem Silber unter allen Metallen allein zukommende Eigenthümlichkeit entdeckt wurde, die sogleich beschrieben werden soll. Die Kunst des Emaillirens auf Glas weicht wenig von der wohlbekannten Kunst des Emaillirens auf andere Substanzen ab. Die Farben, welche ausschliesslich metallische sind, werden durch Reiben mit einem Flusse bereitet, das heisst, einem sehr schmelzbaren Glase, das aus Kiesel, Flintglas, Blei und Borax besteht. Die Farbe mit ihrem Flusse wird darauf mit flüchtigem Oele gemischt und mit den Pinsel aufgetragen. Die so emaillirte Glasscheibe wird darauf einer schwachen Rothglühhitze ausgesetzt, welche gerade

tark genug ist, um die Theilchen des Flusses zu erweichen, und mit einander zu vereinigen, wodurch die Farbe auf das Glas vollkommen befestiget wird. Bei einer solchen Behandlung giebt Gold Purpurfarbe, Gold und Silber vermischt Rosenroth, Eisen Ziegelroth, Kobalt Blau*), Mischungen von Eisen, Kupfer und Mangan Braun und Schwarz. Kupfer, das bei der gemeinen Emailmalerei Grün giebt, erzeugt keine schöne Farbe, wenn es auf dieselbe Weise bei Glas angewendet und bei durchgelassenem Lichte betrachtet wird. Man nahm daher zur Erzeugung des Grüns oft seine Zuflucht zu einem Glase, das auf der einen Seite blau auf der andern gelb gefärbt war. Um Gelb zu erhalten, wird Silber gebraucht, das entweder in der metallischen oder in einer andern Form die sonderbare Eigenschaft besitzt, eine durchscheinende Färbung mitzutheilen, wenn es in Berührung mit Glas der Rothglühhitze ausgesetzt wird. Die Färbung ist nach den Umständen entweder gelb, orange oder roth. Es wird dazu ein Fluss gebraucht. Das zubereitete Silber wird blos mit Ocher oder Thon gerieben, und eine dicke Schicht davon auf das Glas aufgelegt. Wenn das Glas aus dem Ofen kommt, so hängt das Silber durchaus nicht an demselben fest; es kann leicht abgekratzt werden und lässt eine durchscheinende Färbung zurück, welche bis auf eine gewisse Tiefe eindringt. Ist eine grosse Menge Ocher gebraucht worden, so ist die Färbung gelb, bei einer kleinen Menge ist sie orange; wird dieselbe wiederholentlich dem Feuer ausgesetzt, ohne dass irgend ein Farbestoff dazu genommen wurde, so kann das Orange in Roth verwandelt werden. Diese Verwandlung des Orange in Roth erfordert, glaube ich, viel Genauigkeit, wobei die Erfahrung blos den Erfolg sichern kann. Bis vor einigen Jahren war diess das einzige bei den neuern Glasmalern übliche glänzende Roth; und obschon die besten Proben gewiss eine schöne Wirkung hervorbringen, so wird es doch selten mit dem von den alten Künstlern so häufig gebrauchten Roth in Vergleichung treten können.

*) Aus einer Prahlerei Suger's, Abtes von St. Denis, die sich erhalten hat, erhellt, dass die alten Glasmaler vorgaben, auch Saphire als Farbematerial zu gebrauchen. Daher rührt vielleicht der Ausdruck *Zaffer*, unter dem das Kobaltoxyd noch immer im Handel vorkommt.

Ausser den oben beschriebenen Emails und Färbungen b
dienen sich die Künstler, sobald es der Gegenstand gestatt
Glasscheiben, die in dem Glashafen der Glashütte durch un
durch gefärbt werden, weil die vollkommne Durchsichtigk
solches Glases einen Glanz bewirkt, den die mehr oder wen
ger undurchsichtige Emailfärberei nicht erreichen kann. Eine
Glase dieser Art verdankten die alten Glasmaler ihr glänzen
des Roth. Diess ist der einzige Punct, worin die neue un
alte Verfahrungsweise von einander abweichen, und diess i
der einzige Theil der Kunst, der irgend ein Mal wirklich ver
loren ging. Anstatt ganz rothe Scheiben zu blasen, pflegt
die alten Gl smacher eine dünne Schicht rothes Glas über ein
andere von gewöhnlichem Glase aufzutragen. Ihre Verfah
rungsart muss darin bestanden haben, dass sie in der Glashüt
einen Hafen mit gewöhnlichem und einen mit rothem Glase ne
ben einander schmolzen. Alsdann erhielt der Arbeiter, wen
er seine Pfeife zuerst in das gewöhnliche und dann in das ro-
the Glas tauchte, ein Stück gewöhnliches mit einer Bekleidun
von rothem bedecktes Glas, das er, wenn er beim Blasen un
Umdrehen mit Geschicklichkeit zu Werke ging, in eine Schei-
be ausdehnte, die auf ihrer Oberfläche eine sehr dünne Schich
von der gewünschten Farbe darbot. In diesem Zustande ka
das Glas in die Hände des Glasmalers, der es meistens zu sei
nen Zwecken gebrauchen konnte, ausgenommen wenn es nöthi
war, weisse oder andre Farben auf einem rothen Grunde dar
zustellen. In diesem Falle wird es nothwendig, eine Maschin
die Aehnlichkeit mit dem Rade des Steinschneiders hat, zu ge
brauchen, um die gefärbte Oberfläche theilweise abzuschleife
bis die weisse Schicht zum Vorschein kommt.

Das von den alten Glasmalern zur Färbung ihres rothe
Glases gebrauchte Farbematerial war Kupferoxydul. Als abe
die Glasmalerei nicht mehr betrieben wurde, hörte natürlic
auch die davon abhängige Bereitung des rothen Glases auf, un
es war alle Kenntniss der Kunst so völlig erloschen, dass ma
glaubte, dass die in Rede stehende Farbe durch Gold hervor
gebracht worden sei *).

*) Im Jahre 1793 sammelte die französische Regierung ei
Menge altes rothes Glas, in der Absicht, das Gold herauszuziehe
womit es, wie man glaubte, gefärbt sei.

Es ist sehr merkwürdig, dass die Kenntniss des Kupfer-sthes so gänzlich verloren gegangen sein sollte, obgleich im-ier gedruckte Recepte vorhanden gewesen sind, welche das ze Verfahren umständlich angeben. Battista Porta (ge-ren um das Jahr 1540) giebt in seiner Magia naturalis ein ecept, und macht zugleich auf die Schwierigkeit des Erfol-s aufmerksam. Mehrere Recepte finden sich in den Compi-tionen von Neri, Merret und Kunckel, aus denen sie in re Encyklopädieen übergegangen sind. Keins von diesen ecepten sagt jedoch, zu welchen Zwecken das rothe Glas an-wendet wurde, auch erwähnen sie ganz und gar nichts vom berfangen. Die Schwierigkeit der Kunst besteht in der Nei-ng des Kupfers, aus dem Zustande des Oxyduls in den des ydes überzugehen, in welchem letzteren Falle es das Glas ün färbt. Um es in dem Zustande des Oxyduls zu erhalten, reiben diese Recepte vor, verschiedene desoxygenirende Sub-nzen in das geschmolzene Glas hineinzurühren, wie z. B. mmerschlag, Weinstein, Russ, verfaultes Holz und Zin-ber.

Ein merkwürdiger Umstand, welcher Beachtung verdient, , dass Glas, welches Kupfer enthält, wenn es aus dem Ha-n gebracht wird, blos eine schwache grünliche Farbe zeigt. diesem Falle ist jedoch weiter nichts erforderlich, um ihm e glänzende rothe Farbe zu geben, als dass man es einer nden Hitze aussetzt. Diese Veränderung der Farbe ist um merkwürdiger, da offenbar keine Veränderung in der Oxy-tion während des Ausglühens Statt gefunden haben kann.

Die Kunst des Glasfärbens durch Kupferoxydul und des berfangens auf Kronglas ist vor Kurzem von der Tynecom-gnie in England, zu Choisy in Frankreich *) und in Deutsch-d wieder ins Leben gerufen worden, und im Jahre 1827 theilte die Akademie der Künste zu Berlin einen Preis für unvollkommnes Recept. Bis zu welcher Ausdehnung neuere asmaler sich dieser neuen Glassorten bedienen, ist mir un-kannt. Die Proben, welche ich davon gesehen habe, waren stark gefärbt, dass sie stellenweise ganz undurchsichtig wa-

*) Bulletin de la Société d'Encouragement pour l'Industrie Na-nale, 1826.

ren. Diess ist jedoch ein Mangel, dem ohne Zweifel leicht abgeholfen werden kann *).

Am Schluss will ich noch einige Bemerkungen über das durch Schmelzen mit Gold gefärbte Glas mittheilen, das, obgleich es bei Glasmalern niemals in allgemeinen Gebrauch gekommen ist, doch, soviel ich weiss, in einem oder zwei Fällen, sowohl auf Kronglas als Flintglas überfangen gebraucht worden ist. Kurz nachher, als die Kunst, kupferrothes Glas zu bereiten, verloren gegangen war, scheint Kunckel die Entdekkung gemacht zu haben, dass Gold mit Flintglas geschmolzen im Stande ist, demselben eine schöne Rubinfarbe zu ertheilen. Da ihm die Erfindung vielen Gewinn brachte, so hielt er sein Verfahren geheim, und seine Nachfolger haben es bis auf den heutigen Tag eben so gemacht. Jedoch ist diese Kunst seitdem immer nur zu dem Zwecke ausgeübt worden, Edelsteine u. s. w. nachzuahmen, und das Glas wurde gewöhnlich zu Birmingham für einen hohen Preis unter dem Namen Judenglas verkauft. Die jetzt gewöhnlichen rosenfarbigen Riechfläschchen bestehen aus gewöhnlichem Glas, über das eine sehr dünne Schicht des in Rede stehenden Glases aufgetrieben ist. Ich selbst habe sehr viele Versuche darüber gemacht, und es ist mir völlig gelungen, ein schönes carmoisinrothes Glas zu bereiten. Eine Ursache, warum es so Vielen misslungen ist **), liegt vermuthlich darin, dass sie eine zu grosse Menge Gold dazu genommen haben; denn es ist ausgemacht, dass eine reichliche Dosis Gold, die einen gewissen Punct übersteigt, die Farbe nicht verdunkelt, sondern vielmehr

*) Ob es gleich schwierig ist, gleichförmig gefärbtes Kupferglas zu bereiten, so ist es leicht, Streifen und Stückchen schönen durchsichtigen rothen Glases zu erhalten. Man braucht blos [illegible] Theile Kronglas mit einem Theile Kupferoxyd zusammen zu schmelzen, indem man ein Stück Zinn auf den Boden des Schmelztiegels legt. Wird metallisches Eisen auf dieselbe Weise wie Zinn dazu angewendet, so erhält das Glas eine glänzende Scharlachfarbe, [illegible] aber ganz undurchsichtig.

**) Dr. Lewis sagt, dass er ein Mal ein Gefäss voll Glas von schöner Farbe bereitet habe, dass es ihm jedoch niemals wieder zum zweiten Male habe gelingen wollen, obgleich er sich erstaunliche Mühe gegeben und eine Menge von Versuchen in dieser Absicht angestellt habe. Commerce of Arts S. 177.

gänzlich zerstört. Eine andere Ursache liegt wahrscheinlich darin, dass bei dem Schmelzen nicht ein hinreichender Hitzegrad angewendet wurde. Ich habe gefunden, dass ein Hitzegrad, den ich für stark genug hielt, um Gusseisen zu schmelzen, immer noch nicht stark genug ist, um der Farbe zu schaden. Es scheint, um die Farbe zu erhalten, nothwendig, dass das Glas eine gewisse Menge Bleiglas oder anderes metallisches Glas enthalte. Ich fand, dass Wismuth, Zink und Antimon dem Zwecke entsprechen, versuchte es aber vergebens, dem Kronglase allein irgend eine Schattirung dieser Farbe zu ertheilen.

Glas, welches Gold enthält, bietet, wenn es einer gelinden Hitze ausgesetzt wird, dieselbe sonderbare Veränderung der Farbe dar, die bereits bei dem Kupfer enthaltenden Glase erwähnt worden ist. Wird Ersteres aus dem Schmelztiegel genommen, so hat es insgemein eine blasse rosenrothe Farbe, ist jedoch zuweilen so farblos wie Wasser, und nimmt seine Rubinfarbe nicht eher an, bis es einer niedrigen Rothglühhitze entweder unter einer Muffel oder an der Lampe ausgesetzt worden ist. Bei dieser Operation muss man sich sehr in Acht nehmen, denn das geringste Uebermaass von Hitze zerstört die Farbe, und giebt dem Glase eine dunkelbraune Farbe, jedoch mit einem blauen Scheine, wie der des Blattgoldes. Diese Veränderungen der Farbe sind ohne bestimmte Gründe einer Veränderung des Oxydationszustandes in dem Golde beigemessen worden; es ist aber offenbar unmöglich, dass die blosse Aussetzung einer gelinden Hitze irgend eine chemische Veränderung in dem Innern einer festen Glasmasse hervorbringen kann, die bereits eine weit grössere Hitze ausgehalten hat. Ich habe in der That gefunden, dass metallisches Gold die rothe Farbe eben so wohl als das Oxyd giebt, und es scheint kaum bezweifelt werden zu können, dass bei einem so leicht reducirbaren Metalle der ganze Sauerstoff lange vorher ausgetrieben worden sein muss, ehe das Glas seinen Schmelzpunct erreicht hat. Es ist schon lange bekannt gewesen, dass Silber dem Glase seine Farbe giebt, während es sich im metallischen Zustande befindet, und Alles lässt vermuthen, dass es mit dem Golde derselbe Fall sei.

Es giebt noch eine andere Substanz, durch die es möglich ist, dem Glase eine rothe Farbe zu geben, und das ist eine

Zusammensetzung aus Zinn, Chromsäure und Kalk. Ich habe mich jedoch durch meine Versuche nicht überzeugen können, dass so gefärbtes Glas jemals in Gebrauch kommen werde.

---

## IV.

## *Ueber die Menge des in den verschiedenen Arten von Viehfutter enthaltenen Stickstoffes.*

(L'Institut 4ème année No. 188. S. 413.)

Herr **Boussingault** sendete zu der am 12ten December 1836 gehaltenen Sitzung der königl. Akademie der Wissenschaften zu Paris die Resultate der von ihm angestellten Untersuchungen über die Menge des in dem verschiedenen Viehfutter enthaltenen Stickstoffes und über deren Aequivalente ein.

Der Verfasser hat bei Bestimmung des in den verschiedenen Arten des Viehfutters enthaltenen Stickstoffes besonders zur Absicht gehabt, eine Basis aufzusuchen, die ihm als fester Punct dienen könnte, um ihre nährende Kraft vergleichungsweise zu messen. Seit langer Zeit schon haben die Agronomen diese für die ländliche Oekonomie so sehr wichtige Frage zu lösen versucht. Zu diesem Zwecke gab **Thär** und mehrere andere Beobachter als Resultate ihrer Erfahrung Zahlen, welche die Verhältnisse im Gewicht ausdrücken, in denen die verschiedenen Arten von Viehfutter einander ersetzen können. Diese Zahlen sind wirkliche Aequivalente; sie zeigen zum Beispiel an, dass eine gewisse Menge Heu oder Wurzeln durch eine gewisse Menge von Blättern oder Körnern ersetzt werden kann, um auf gleiche Weise entweder einen Mastochsen oder ein Akkerpferd zu nähren. Herr **Boussingault** fand, dass diese praktischen Aequivalente beständig im Verhältniss zu der Menge Stickstoff stehen, die diese Vegetabilien enthalten; woraus er schloss, dass die nährende Eigenschaft der verschiedenen Arten des Viehfutters, in dem Stickstoffe, den sie enthalten, liegt.

Bei seinen Untersuchungen hat Herr **Boussingault** die Menge der andern Grundstoffe nicht bestimmt, weil, da die Holzfaser, das Gummi, das Stärkemehl, der Zucker, welche Substanzen fast alle Vegetabilien gemein haben, fast die nämliche

usammensetzung haben, man fast immer ähnliche Mengen n Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff erhalten haben wür-. Dagegen hat er das darin enthaltene Wasser mit Genauig-it bestimmt, und die Aufsuchung des Stickstoffes ist immer t solchen Materien angestellt worden, die lange Zeit bei der mperatur des siedenden Wassers getrocknet worden waren. konnte nachher die Menge des Stickstoffes berechnet wer-f, der in dem trocknen Viehfutter und in dem enthalten war, lches nicht getrocknet worden war. Zur Bestimmung des ckstoffes hat Herr Boussingault bei allen seinen Versu-n sich des Verfahrens des Herrn Dumas bedient.

Die Resultate jedes derselben befinden sich in der folgen-n Tabelle:

| Substanzen. | Verlor. Wasser während des Trocknens bei 100°. | Gehalt an Stickstoff in der getrockneten Substanz. | Stickstoffgehalt der nicht getrockneten Substanz. | Theoretisches Aequivalent. | Praktisches Aequivalent. | Schriftsteller w… che die praktisc… Aequivalente b… stimmt haben |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Gewöhnl. Heu | 0,112 | 0,0118 | 0,0104 | 100 | 100 | |
| Rother Klee in der Blüthe geschnitten | 0,166 | 0,0217 | 0,0176 | 60 | 90 | Thär |
| Grüner Klee | | | 0,0050 | 208 | | |
| Luzerne | 0,166 | 0,0166 | 0,0138 | 75 | 90 | Thär |
| Grüne Luzerne | | | 0,0030 | 347 | | |
| Blätter getrockneter Wicken | 0,110 | 0,0157 | 0,0141 | 74 | 83 | Thär |
| Weizenstroh | 0,193 | 0,0030 | 0,0020 | 520 | 400 | Derselbe |
| Roggenstroh | 0,122 | 0,0020 | 0,0017 | 611 | 400 | Derselbe |
| Haferstroh | 0,210 | 0,0036 | 0,0019 | 547 | 400 | Derselbe |
| Gerstestroh | 0,110 | 0,0026 | 0,0020 | 520 | 400 | Derselbe |
| Kartoffeln | 0,923 | 0,0180 | 0,0037 | 281 | 200 | Derselbe |
| Erdäpfel | 0,755 | 0,0220 | 0,0042 | 248 | 205 | Block |
| Kohlköpfe | 0,923 | 0,0370 | 0,0028 | 371 | 419 | Thär |
| Mohrrüben | 0,876 | 0,0240 | 0,0030 | 347 | 319 | Thär 300, M… son 338. |
| Rothe Rüben | 0,905 | 0,0270 | 0,0026 | 400 | 397 | Einhoff, T… Schwartz |
| Steckrüben | 0,918 | 0,0220 | 0,0017 | 612 | 607 | Einhoff, Thär, … leson, Mur… |
| Weisse Bohnen | 0,079 | 0,0550 | 0,0511 | 20 | | |
| Erbsen | 0,167 | 0,0408 | 0,0340 | 31 | 30 | Block |
| Weis. Schminkbohnen | 0,050 | 0,0430 | 0,0408 | 25 | | |
| Linsen | 0,090 | 0,0440 | 0,0400 | 26 | | |
| Wicke | 0,146 | 0,0513 | 0,0437 | 24 | | |
| Oelkuchen | 0,105 | 0,0550 | 0,0492 | 21 | | |
| Türk. Korn | 0,180 | 0,0200 | 0,0164 | 63 | 59 | |
| Buchweizen | 0,125 | 0,0240 | 0,0210 | 50 | | |
| Weizen | 0,105 | 0,0238 | 0,0213 | 49 | 27 | Block |
| Roggen | 0,110 | 0,0229 | 0,0204 | 51 | 33 | Derselbe |
| Gerste | 0,132 | 0,0202 | 0,0176 | 59 | 54 | Einhoff, Bloc… |
| Hafer | 0,124 | 0,0222 | 0,0192 | 54 | 61 | Derselbe, De… |
| Weizenmehl | 0,125 | 0,0260 | 0,0227 | 46 | | |
| Gerstenmehl | 0,130 | 0,0220 | 0,0190 | 55 | | |

## V.

## *Bemerkungen über gewisse aus Caoutchouk vermittelst der Destillation erhaltene Flüssigkeiten,*

von

John Dalton.

(Aus the London and Edinburgh phil. Mag. and Journ. of Science third series No. 56. December 1836. S. 479.)

Die Versuche des Dr. Gregory *) über die durch Destillation des Caoutchouk erhaltene Flüssigkeit haben mich veranlasst, die Resultate bekannt zu machen, welche ich vor etwa zwei und einem halben Jahre bei Untersuchung desselben Gegenstandes erhalten habe, besonders da meine Versuche vornehmlich darauf abzielten, den von Dr. Gregory aufgestellten Thatsachen noch einige neue hinzuzufügen. Ich übersende daher dem Herausgeber eine Abschrift meiner nicht im Drucke erschienenen Abhandlung, die der literarischen und naturforschenden Gesellschaft zu Manchester am 17ten October 1834 vorgelesen wurde.

Das Caoutchouk ist zu allgemein bekannt, als dass eine besondere Beschreibung desselben erforderlich wäre. Es genügt zu bemerken, dass man dasselbe von dem milchigen Safte gewisser Bäume in Südamerika erhält, den man sich durch in die Rinde der Bäume gemachte Einschnitte verschafft. Ist der wässerige Theil des Saftes, der mehr als die Hälfte von dem Gewichte desselben ausmacht, abgedampft, so bleibt eine feste elastische Substanz zurück, welche Caoutchouk ist. Die Eigenschaften und Eigenthümlichkeiten dieser sonderbaren Substanz sind meistens in chemischen und andern Werken beschrieben worden, und es ist daher nicht nöthig, dieselben hier zu erwähnen. Jedoch scheinen einige neue Eigenschaften von Körpern dadurch entdeckt worden zu sein, dass man dasselbe einer wiederholten Destillation unterwarf, und über diese wollen wir einige Bemerkungen machen.

Die meisten, wo nicht alle vegetabilischen Producte, sind der Zersetzung durch Hitze unterworfen. Sie lösen sich meistens in feste, flüssige und elastische Substanzen, einiger Maassen je nach der Statt findenden Temperatur, auf. Die zerstörende Destillation des Holzes kann als Beispiel dienen. Wir

*) S. dieses Journal Bd. IX. S. 387.

finden, dass durch diesen Process sich ein fester Körper in einen andern festen Körper, die Holzkohle, in verschiedene Flüssigkeiten, wie Wasser, Essigsäure, Holzgeist, so wie in Gase, wie Kohlensäure, Kohlenwasserstoff, Kohlenoxydgas und Wasserstoff zersetzt. Caoutchouk ist im höchsten Grade verbrennbar. Brennt man einen Streifen davon an, so ist die Flamme weiss und glänzend, und löscht man die Flamme plötzlich aus, so ist das erhitzte Ende weich und beinahe flüssig. Hieraus erhellt, dass diese Substanz, ehe sie sich zersetzt, in einen flüssigen Zustand gebracht, und dann wie fette Oele wahrscheinlich destillirt werden kann. Aber, wie bei diesen, würden die Producte der ersten, zweiten und folgenden Destillationen nach und nach immer flüchtiger sein, und eine niedrigere Temperatur zu ihren Destillationen fordern. Diess scheint wirklich der Fall zu sein.

Da ich von einem unbekannten Freunde vier Fläschchen mit Flüssigkeiten erhalten hatte, die durch mehrere nach einander angestellte Destillationen (wie ich glaube) erlangt worden waren, so fand ich, dass die erste, eine dunkelfarbige Flüssigkeit, zeigte ein spec. Gew. von 0,86; die zweite, eine nur wenig gefärbte Flüssigkeit, 0,837; die dritte, eine farblose Flüssigkeit 0,752; die vierte, eine farblose Flüssigkeit, 0,680. Die letzte ist, glaube ich, leichter als irgend eine andere bekannte Flüssigkeit, ausgenommen vielleicht die von Dr. Faraday erwähnte.

Von der ersten Flüssigkeit fand ich den Siedepunct nicht, er ist aber höher, als der von jeder der andern.

Die zweite siedet bei etwa 290° oder 300°,
die dritte - - - 140°,
die vierte - - - 107° oder 108°.

Als ich ein wenig von der vierten Flüssigkeit durch das Quecksilber in eine Barometerröhre aufsteigen liess, so fand ich, dass die Spannkraft ihres Dampfes im luftleeren Raume fast der des Schwefeläthers gleich kommt. Mit den andern drei Flüssigkeiten machte ich keinen Versuch der Art, weil aus ihren Siedepuncten erhellt, dass ihre Elasticität im luftleeren Raume der vierten bei weitem nachstehen muss.

Um das Verhältniss der Verdampfung der vier Flüssigkeiten gegen einander bestimmen zu können, goss ich kleine Theile von den verschiedenen Flüssigkeiten in Gläser und tauchte

die Kugel eines Thermometers in die Flüssigkeiten, indem ich dasselbe sogleich wieder herauszog, um die durch die Verdampfung bewirkte Verminderung der Temperatur zu erfahren. Das Thermometer, welches im Zimmer auf 69 stand, wurde abgekühlt

um 15° durch vier- od. fünfmal. Eintauch. in die Flüssigkeit No. 4
um 8° durch Eintauchen in No. 3
um 1½° durch Eintauchen in No. 2
um 2° durch Eintauchen in No. 1.

Hieraus ersehen wir, dass die Flüssigkeit No. 4 bei weitem mehr als die andern verdampft.

Ein höchst merkwürdiger Umstand in Bezug auf diese Verdampfung der Flüssigkeit No. 4 ist noch zu erwähnen, da sie sich dadurch von dem Dampfe jeder andern Flüssigkeit, die ich bis jetzt untersucht habe, unterscheidet. Die Dämpfe von Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff u. s. w. werden leicht vom Wasser absorbirt, eben so wie die Salzsäure und das Ammoniakgas, aber der Dampf von der höchst rectificirten Caoutchoukflüssigkeit, wie No. 4, kann wiederholentlich durch Wasser hindurch geleitet werden, ohne dass sich ihre Menge merklich vermindert oder verändert; wenigstens ist die Wirkung nicht stärker darauf, als auf ölbildendes Gas. Um eine Menge Luft mit Dampf irgend einer Art zu vermischen, fülle man ein Fläschchen mit Quecksilber an, lasse die Luft so lange hinein, bis das Fläschchen halb voll ist, kehre es dann behutsam um, tröpfle ein wenig von der zu verdampfenden Flüssigkeit hinein, und stelle sogleich darauf das Fläschchen umgekehrt über Quecksilber in die pneumatische Wanne. Der Dampf dehnt alsdann die Luft aus, und in kurzer Zeit ist das Maximum der Ausdehnung erreicht. Die Mischung von Luft und Dampf kann dann zu irgend einem Zwecke über Quecksilber gebracht werden. Nimmt man jedoch Aether, so ist ein Quecksilberapparat nicht durchaus nothwendig. In einer engen Röhre kann Aether unter Wasser umgekehrt werden, und, wenn er zureicht, um eine dünne Schicht über der Oberfläche des Wassers in der Röhre zu bilden, so steigt der Aetherdampf in die Luft auf und wird durch die Aetherschicht vom Wasser abgehalten. Auf diese Weise kann die Mischung von Luft und Dampf einen Monat lang ruhig eingeschlossen gehalten werden.

Hinsichtlich des Dampfes von der Caoutchoukflüssigkeit

No. 4 ist keine solche Vorkehrung nöthig. Ich nahm einen graduirten Cylinder von 4 oder 5 Zoll im Durchmesser, füllte ihn mit Wasser, liess 60 Cubikzoll Luft hinein und drehte den Hahn zu. Darauf brachte ich 20 oder 30 Wassermaassgran von der Flüssigkeit in eine Röhre, und stellte sie umgekehrt in das Wasser in dem Cylinder, durch das sie zu der Oberfläche aufstieg, und sogleich über dieselbe ein dünnes Häutchen von öligem Aussehn breitete. Dieses Häutchen verschwand nach und nach fast ganz, zugleich dehnte sich allmählig die Luft aus, und erhielt in ungefähr zwanzig Minuten ihre völlige Ausdehnung, indem sie bei einer Temperatur zwischen 60° und 70° ungefähr 90 Cubikzoll einnahm. In diesem Zustande blieb sie Tage lang, und es fand keine Veränderung des Volumens Statt, wenn nicht eine Veränderung in dem Drucke oder der Temperatur der Atmosphäre erfolgte.

Diese Beständigkeit des Dampfes über dem Wasser bietet ein ausserordentlich leichtes Mittel zur Auffindung seines spec. Gewichts dar. Es sollen 60 Cubikzoll gemeiner Luft durch Dampf etwa zu 90 Cubikzollen ausgedehnt werden. Leert man eine Flasche, lässt eine gegebene Anzahl von Cubikzollen der Mischung hinein und wiegt dieselbe, so hat man die Data, um das spec. Gewicht des Dampfes zu finden, da das der gemeinen Luft schon bekannt ist. Vermittelst obigen Verfahrens fand ich bei zwei mit Sorgfalt angestellten Versuchen, dass das spec. Gewicht des Dampfes von der höchst rectificirten Caoutchoukflüssigkeit 2,07 betrug, da das der gemeinen Luft 1 beträgt und bei einer Temperatur zwischen 60° und 70° nichts auf den Wasserdampf gerechnet wurde. Bei einem andern Versuche belief sich das spec. Gew. fast auf 2.

Ein anderer Vortheil, den dieser Dampf darbietet, andere aber nicht, besteht darin, dass, wenn ein gegebenes Gewicht oder Maass der Flüssigkeit durch Wasser geleitet wird, man in den Stand gesetzt wird zu erkennen, wie viel davon wirklich in Dampf verwandelt wurde. So setzte ich zu 60 Cubikzoll gemeiner Luft 25 Maass Flüssigkeit von dem spec. Gew. 0,680 hinzu:

| | | |
|---|---|---|
| in 4 Minuten nahm die Luft und der Dampf ein | 70 | Cubikzoll |
| 7 - | 76 | - |
| 27 - | 80 | - |

und dann fand keine Zunahme mehr Statt.

Berechnet man nun das Gewicht der 20 Cubikzoll Dampf und vergleicht es mit dem Gewichte der 25 Maass Flüssigkeit, so finden wir, dass das Verhältniss fast wie 3:4 ist, so dass blos drei Viertel dieser höchst rectificirten Flüssigkeit unter solchen Umständen verdampfen und das Uebrige ein feines und theilweise schmieriges Oel über der Oberfläche des Wassers bildet. Daraus erhellt, dass noch ein höherer Grad von Rectification der Flüssigkeit erreichbar sei.

Diese vier Flüssigkeiten sind alle, wie sich erwarten liess, äusserst verbrennlich; ein brennendes Licht an dieselben gehalten entzündet sie sogleich. Sie brennen alle mit einer weissen Flamme und vielem Rauche. No. 4 lässt keinen Rückstand, die andern dagegen lassen Spuren von Kohlenstoff und Feuchtigkeit. Der geringste elektrische Funke setzt No. 4 und No. 3 in Brand.

Der Dampf ist auch äusserst entzündlich und kann bei einer Vermischung mit Sauerstoff in Volta's Eudiometer zur Explosion gebracht werden. Eine Mischung, die 1 Maass Dampf enthält, erfordert 6 Maass Sauerstoff und erzeugt 4 Maass Kohlensäure. Sie würde demnach offenbar aus 2 Atomen verdichtetem ölbildendem Gase bestehen, die den Raum eines Atomes des besagten Gases einnehmen.

Chlorgas wirkt auf den Dampf gerade so wie auf ölbildendes Gas. In einem Falle schienen sie sich in gleichen Volumen zu verbinden, in einem andern aber wurde mehr Chlor aufgenommen. Ich setzte diese Untersuchung nicht weiter fort.

Chlorkalkauflösung scheint keine Wirkung auf den Dampf zu haben.

Obgleich der Dampf von dem Wasser nicht in einem vorzüglichen Grade absorbirt wird, so finde ich doch, dass Wasser ein Achtel seines Volumens von dem Dampfe aufnimmt, in welchem Verhältnisse auch ölbildendes Gas und Phosphorwasserstoff absorbirt werden. Er kann durch ein anderes Gas ausgetrieben werden, aber nicht völlig, wie es aus einem oder zwei Versuchen sich ergab.

Es ist hier noch zu erwähnen, dass ich der Gesellschaft im Jahre 1820 eine Abhandlung über das ölbildende Gas vorlas, die nebst einigen Zusätzen in dem vierten Bande (neue Reihe) der Memoiren der Gesellschaft vom Jahre 1824 veröffentlicht worden ist. In dieser Abhandlung wurde nachge-

wiesen, dass der gewöhnlich sowohl in Oel- als Kohlengas gefundene Theil des Gases, der wegen seiner Vereinigung mit Chlor ölbildendes Gas genannt wurde, nicht einerlei sei mit dem aus Alkohol vermittelst Schwefelsäure erhaltenen. Das Erste ist weit dichter und erfordert zur Verbrennung mehr Sauerstoff als das Letztere. Aus Mangel an einem bestimmteren Ausdrucke nannte ich es überölbildendes Gas. Es wurde gezeigt, dass es von dem Wasser mehr als die andern Ingredienzien des Oelgases absorbirt werden könne; und es wurde die Vermuthung aufgestellt, dass das neue Gas aus einem Gase bestehen möchte, das in einem Atome zwei Atome ölbildendes Gas enthielte oder vereinigte, und das ein grösseres spec. Gew. habe, als das gewöhnliche ölbildende Gas. Ich zweifle jetzt nicht daran, dass mein überölbildendes Gas einerlei ist mit dem Dampfe, den wir so eben betrachtet haben. Beide werden aus öligten Substanzen und Kohle vermittelst Hitze erhalten, sie stimmen in ihrer Wirkung auf das Chlor überein, und werden von dem Wasser in gleichem Grade absorbirt, so wie sie auch, so viel ich weiss, hinsichtlich ihres spec. Gewichtes und ihrer Producte der Verbrennung übereinkommen.

Im Jahre 1825 machte Dr. Faraday in the Phil. Trans. of the Royal Society eine Abhandlung bekannt, worin einige neue Producte angeführt werden, die während der Zersetzung des Oeles durch Hitze erhalten wurden, von denen eins er einen neuen Kohlenwasserstoff nennt. Dieser scheint alle Eigenschaften des Dampfes zu besitzen, den wir eben beschrieben haben.

Die fetten Oele des Caoutchouks bestehen vornehmlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff; ja wir können selbst sagen, aus ölbildendem Gase oder vielmehr aus doppeltölbildendem Gase, denn die Grundstoffe dieser Gase stehen fast in dem nämlichen Verhältnisse, wie die der Oele und Harze. Es ist eine merkwürdige Eigenschaft dieser letzten Körper, dass sie in ihrem gewöhnlichen Zustande einen hohen Grad von Hitze vertragen können, ohne sich zu verflüchtigen; werden sie aber der zur Destillation erforderlichen Temperatur unterworfen und diese Destillation wird wiederholt, so werden sie immer noch flüchtiger, bis man zuletzt eine Flüssigkeit erhält, deren Bestandtheile eine Verbindung von 2 Atomen ölbildenden Gases sind.

---

## VI.

## *Ueber die Auflöslichkeit des kohlensauren Kalks u.s.w. in Salmiak,*

von

J. Denham Smith.

In the London and Edinburgh phil. Mag. and Journal of Science No. 57 December 1836, S. 540 ist die über diesen Gegenstand sich verbreitende Abhandlung von A. Vogel, welche in dem siebenten Bande unsers Journals S. 453 enthalten ist, aufgenommen, und es sind dabei noch folgende Bemerkungen hinzugefügt worden:

Die Wichtigkeit der Abhandlung des Herrn Vogel für die Analyse der erdigen Mineralien, bei welcher die Erde aus einer Salmiakauflösung vermittelst kohlensauren Ammoniaks niedergeschlagen wird, hat mir einige unvollendete und bisher vernachlässigte Versuche in Erinnerung gebracht, die im Anfange dieses Jahres mit der gegenseitigen Wirkung des Salmiaks und des kohlensauren Kalks, Baryts und Strontians angestellt wurden, und da diese ganz zu demselben Schlusse führen, auf den Herr Vogel gekommen ist, nämlich die gegenseitige Zersetzung des Salmiaks und der kohlensauren Erden, so habe ich mich jetzt veranlasst gefunden, sie bekannt zu machen, da sie dazu dienen, eine Thatsache zu bestätigen, die so bedeutenden Einfluss auf die Analyse vieler Mineralien, besonders aber derer hat, welche Magnesia enthalten.

Ein Aequivalent oder 54 Gran Salmiak wurden in einigen Unzen destillirten Wassers aufgelöst, und zu dieser Auflösung wurde ein Aequivalent oder 98 Gran vollkommen trocknen kohlensauren Baryts gesetzt, die durch Fällung einer Auflösung von Baryumchlorid vermittelst einer Auflösung von anderthalb kohlensaurem Ammoniak erhalten worden waren. Diese Mischung wurde darauf ungefähr vier Stunden gekocht, wobei gelegentlich das verdampfte Wasser erneuert wurde. Während des Siedens, besonders im Anfange, wurde kohlensaures Ammoniak frei, und nach Verlauf von vier Stunden erhielt ich eine vollkommen helle Auflösung, die aus Baryumchlorid und einer Spur Salmiak bestand, aber ohne die geringste Spur von Kohlensäure.

Aequivalente von gefälltem kohlensaurem Strontian, 74 Gran,

und von Salmiak, 54 Gran, wurden nach derselben Behandlung acht Stunden lang gekocht. Lange vor Ablauf dieser Zeit hatte der Dampf auch nicht mehr die geringsten Spuren von kohlensaurem Ammoniak gezeigt. Die Auflösung liess nach vorgenommener Filtrirung 3,34 Gran kohlensauren Strontians unzersetzt zurück. Die Auflösung, welche aus Strontiumchlorid bestand, gab beim Kochen mit kaustischem Natron nicht die geringste Anzeige von Ammoniak. Es ist daher höchst wahrscheinlich, dass der ganze Salmiak bei diesem Versuche zersetzt wurde.

Aequivalente von kohlensaurem Kalke (gefälltem) und Salmiak wurden acht Stunden lang zusammen gekocht, und hinterliessen 97 Gran kohlensauren Kalks, und die Auflösung bot bei ihrer Behandlung mit Natron Spuren von Ammoniak dar.

Diese Versuche bestätigen nicht allein Hrn. Vogel's Resultate, sondern sie zeigen auch, dass das gegenseitige Zersetzungsvermögen dieser Körper durch eine Erhöhung der Temperatur wesentlich gesteigert wird, und es entsteht jetzt die Frage, ob bei einer verhältnissmässig niedrigen Temperatur, z. B. 32° Fahrenheit, dieses Vermögen völlig aufgehoben werde oder nicht. Bietet sich dazu günstige Gelegenheit dar, so sollen diesen Winter (1836—37) einige Versuche angestellt werden, um diese Frage zu entscheiden, und sollten die Resultate einiges Interesse darbieten, so sollen sie bekannt gemacht werden.

---

# Literarischer Anzeiger.
## 1837. № I.

Dieser literarische Anzeiger wird den Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von *J. C. Poggendorff*, und dem Journal für praktische Chemie, herausgegeben von *O. L. Erdmann*, beigeheftet. — Die Insertionskosten betragen für die Zeile aus Petite oder deren Platz 1 Gr. no. B. Z.

---



---

# Metalle.

## I.

### *Untersuchungen über die Wirkungen des Wasserdampfes bei einer hohen Temperatur auf die Metalle und die Schwefelmetalle; Versuch einer neuen Classification der Metalle nach dem Grade ihrer Oxydabilität,*

von

Regnault.

### *Erster Theil.*

**Wirkung des Wasserdampfes auf die Metalle.**

Seit langer Zeit hat man die Nothwendigkeit gefühlt, die einfachen Körper nach einer systematischen Reihe zu ordnen, welche das Studium ihrer Eigenschaften erleichterte, und die Verhältnisse, in denen sie zu einander stehen, deutlicher hervorhöbe. Einige classificiren die Körper nur nach einer einzigen Eigenschaft, einem einzigen Charakter; diese Eintheilung kann dann augenscheinlich nur eine künstliche, allein dessen ungeachtet sehr nützlich sein, wenn die Eigenschaft, die man gewählt hat, zu den wichtigsten gehört. Die andere Art der Classification dagegen betrachtet alle Haupteigenschaften der Körper, sie fasst sie alle in sich, und stellt die Körper zusammen, welche sich in Folge der meisten und wichtigsten Eigenschaften einander nähern. Diess ist die Classification nach natürlichen Familien, zu der Herr Ampère in seinem Essai sur la Classification naturelle des Corps simples (Ann. de Chim. et de Phys. t. I u. II) auf so ausgezeichnete Weise den Grund gelegt hat. Diese letztere Methode ist gewiss die einzig philosophische, allein sie

bietet grosse Schwierigkeiten in der Ausführung dar; um si auf nur etwas dauerhafte Weise aufstellen zu können, würd die Wissenschaft bis zu einem Grade der Vollkommenheit ge diehen sein müssen, von dem sie jetzt noch weit entfernt is

Unter den künstlichen Classificationen, die man vorge schlagen hat, sind die bemerkenswerthesten die von Berzeliu und Thenard.

Berzelius ordnet die einfachen Körper nach ihrem elektrischen Verhalten in eine Reihe, und theilt sie zuvörderst in zwei grosse Classen, in elektropositive und in elektronegative Die ersteren sind solche, welche in Gegenwart der Körper de zweiten Classe immer positive Elektricität annehmen, und ihre Oxyde verhalten sich zu denen der Körper der zweiten Classe wie salzfähige Basen zu Säuren.

Da der Sauerstoff unter allen einfachen Körpern der elektronegativste ist, so erhält man, wenn man diesen Körper als Anfangspunct nimmt, und ihm alle andern einfachen Körper nach Maassgabe ihres abnehmenden elektronegativen Verhaltens anreiht, so nämlich, dass jeder Körper positiv gegen den vorhergehenden, und negativ gegen den nachfolgenden ist, — so erhält man, sage ich, eine Reihe, welche auf den ersten Anblick das Umgekehrte von der zu sein scheint, welche man erhalten würde, wenn man die Körper nach ihrer Verwandtschaft zum Sauerstoff classificirte. Diess ist indessen nicht der Fall, wie es Berzelius längst bemerkt hat, denn viele sehr elektronegative Körper können unter gewissen Umständen solchen Körpern den Sauerstoff entziehen, die weit elektropositiver, als sie sind. Es ist übrigens sehr schwierig, mit Genauigkeit die Stelle zu bestimmen, welche jeder einfache Körper nach dieser Eigenschaft einnehmen muss, denn die elektrische Intensität der Körper wechselt nach einer Menge von Umständen, wie der Temperatur, des Leitungsvermögens der Substanzen u. s. w. Dasselbe gilt von der Verwandtschaft der Körper zu dem Sauerstoff.

Thenard theilt die einfachen Körper zuerst in Metalloïde und eigentliche Metalle.

Die Unterscheidung dieser beiden Classen ist sehr schwierig festzustellen, ja man kann behaupten, dass sie bei dem jetzigen Zustande der Wissenschaft, unmöglich geworden ist

r einzige Umstand, den man noch anführen könnte, ist, dass e Metalle die Eigenschaft haben, mit Sauerstoff Verbindungen i bilden, welche in Gegenwart von Säuren die Rolle von sen spielen, während die Verbindungen, welche die Metal- lle mit dem Sauerstoff bilden, diess niemals thun.

Thenard theilt dann die Metalle nach dem Grade ihrer Verwandtschaft zum Sauerstoff in mehrere Abtheilungen, und n diess zu bewerkstelligen, richtet sich diese Classification ) nach der Art und Weise, wie sich die verschiedenen Me- lle bei einer hohen Temperatur gegen gasförmigen Sauerstoff rhalten; 2) nach der grössern oder geringern Leichtigkeit, it der ihre Oxyde in den metallischen Zustand zurückgeführt rden können; und 3) endlich nach der zersetzenden Wirkung, elche sie bei einer höhern oder mehr oder weniger hohen mperatur auf Wasser äussern. Nach diesen Gesichtspuncten heilt Thenard die Metalle in sechs Abtheilungen, welche lgende sind:

Erste Abtheilung. Metalle, welche den Sauerstoff ch bei der höchsten Temperatur absorbiren, und augenblicklich s Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen können, obei sie sich seines Sauerstoffs bemächtigen, während der Wasserstoff unter lebhaftem Aufschäumen sich entbindet; hierher hören sechs: Kalium, Natrium, Lithium, Baryum, Strontium d Calcium. Diese Metalle sind im Allgemeinen unter dem Na- n der Alkali-Metalle bekannt, weil ihre Oxyde seit lange Al- lien genannt worden sind.

Zweite Abtheilung. Metalle, welche, wie die vorherge- den, das Sauerstoffgas bei der höchsten Temperatur absorbiren nen, welche aber das Wasser nur bei Siedehitze, oder selbst 100 bis 200° erst zersetzen. Ihre Zahl ist vier, nämlich: Magnesium, Glycium, Yttrium, Aluminium. *) Ihre Oxyde d unter dem Namen Erden bekannt, weshalb man diese Me- auch Erdmetalle genannt hat.

Dritte Abtheilung. Metalle, welche wie die vorher-

*) Zu diesen muss man noch das Thorium und Zirconium hinzu n. Thenard stellt dieses letztere unter die Metalloïde, allein scheint mir geeigneter, es unter die Metalle zu stellen, denn sein ist eine ziemlich energische Base, und die schwefelsaure und ure Zirkonerde sind ziemlich beständige Salze.

gehenden den Sauerstoff bei der höchsten Temperatur absorbire können, das Wasser aber nur erst bei der Rothglühhitze zersezzen; diese Abtheilung umfasst sieben Metalle: das Mangan Zink, Eisen, Zinn, Kadmium, Kobalt und Nickel. *)

Vierte Abtheilung. Metalle, welche wie die vorhergehenden den Sauerstoff bei der höchsten Temperatur absorbiren können, das Wasser aber weder in der Kälte noch in de Wärme zersetzen. Diese Abtheilung ist die zahlreichste, den sie enthätt vierzehn Metalle, nämlich: Arsenik, Molybdän Chrom, Vanadium, Wolfram, Tantal, Antimon, Titan, Tellur Uran Cerium, Wismuth, Kupfer und Blei. Thenard theil diese Abtheilung noch in zwei Unterabtheilungen: in die erst stellt er die acht ersten Metalle, welche fähig sind, Säuren zu bilden, und in die zweite die sechs letzteren, welche diese Eigenschaft nicht haben.

Fünfte Abtheilung. Metalle, welche das Sauerstoffgas nur bei einem gewissen Hitzgrade absorbiren, und da Wasser nicht zersetzen können. Ihre Oxyde reduciren sich nothwendiger Weise bei einer hohen Temperatur. Das Quecksilber und Osmium bilden diese Abtheilung.

Sechste und letzte Abtheilung. Metalle, welch das Sauerstoffgas nicht absorbiren, und das Wasser bei keine Temperatur zersetzen können, und deren Oxyde sich über de Rothglühhitze reduciren. Die Zahl dieser Metalle ist sechs nämlich: Silber, Palladium, Rhodium, Platin, Gold u. Iridium

Die Verwandtschaft der Körper zu dem Sauerstoff, ist gewiss eins der besten Principe, das man annehmen kann, um eine künstliche Classification aufzustellen; nicht allein, weil der Sauerstoff von allen Körpern, der in der Natur am allgemeinsten verbreitete, und daher derjenige ist, welcher die grösste Rolle bei den chemischen Erscheinungen spielt, sondern auch noch deshalb, weil seine Reactionen im Verhältniss zu den übrigen Körpern bis jetzt auf das Vollständigste studirt sind. Nur ist es sehr unangenehm, dass bei Befolgung dieses Princip

*) Die drei letztern Metalle, Kadmium, Kobalt und Nickel sind nur wegen ihrer Aehnlichkeit mit dem Zink und Eisen in d dritte Abtheilung gestellt worden, denn es existirt kein direct Versuch, welcher beweist, dass diese Metalle das Wasser bei Rothglühhitze zersetzen.

rper zu einander gestellt werden müssen, die sich sehr un-
lich sind, und dagegen die wieder von einander getrennt
rden müssen, die die grösste Analogie in ihren Gesammtei-
schaften, ja selbst in denen zeigen, welche unmittelbar von
er Verwandtschaft zum Sauerstoff abzuhängen scheinen. So
, um nur einige Beispiele anzuführen, das Zinn zu dem
en, Kobalt und Nickel gestellt, und gleichwohl zeigt das
n nicht die geringste Analogie mit diesen Metallen. Dage-
n sind das Zinn und Titan, welche in ihren wichtigsten Ei-
schaften so viel Aehnlichkeit zeigen, dass das, was von
n einen dieser Metalle gilt, beinahe ohne Ausnahme auch von
n andern gilt, sehr weit von einander und in verschiedene
ssen gestellt; weil das erstere den Wasserdampf zersetzt,
während man von dem zweiten diess nicht annimmt. Das Ce-
m, welches so viel Analogie mit dem Mangan und selbst
it dem Yttrium zeigt, ist erst in die vierte Abtheilung ge-
llt, und gleichwohl hat dieses Metall gewiss eine weit grös-
re Verwandtschaft zum Sauerstoff, als die Metalle der dritten
btheilung, denn seine Oxyde sind nur mit der grössten Schwie-
gkeit zu reduciren; da es aber den Wasserdampf nicht zer-
tzt, ist man genöthigt, es in die vierte Abtheilung zu setzen.

Alle Anomalien, welche man bei dieser Classification findet,
hren von dem verschiedenartigen Verhalten dieser Metalle
gen Wasser her. Will man nun ermitteln, nach welchen
ersuchen diese Unterschiede aufgestellt sind, so sieht man, dass
s deren nur sehr wenige giebt, ja, dass sie für den grössten
heil der Metalle ganz fehlen. Diese Betrachtungen bewogen
ich, einige Versuche in Bezug auf die Wirkung der Metalle
uf Wasserdampf zu machen, und ich hegte dabei die Hoffnung,
adurch zu einer Classification der Metalle nach ihrer Ver-
andtschaft zum Sauerstoff zu gelangen, welche mehr mit
ren andern Eigenschaften übereinstimmte.

Diese Versuche wurden auf folgende Weise angestellt:

Ich bediente mich hierzu inwendig glasirter Porcellanröh-
n von 20 Zoll Länge und 5 bis 6 Linien innerem Durchmesser
as Metall war auf einem gewissen Raum im Innern dieser
öhre vertheilt, und letztere wurde mittelst eines verlängerten
everberirofens erhitzt. An dem einen Ende war eine Ab-
itungsröhre befestigt, welche die Gase in eine über die

pneumatische Wanne gestellte Glocke führte, und das ander Ende war mittelst einer gebogenen Röhre mit einem mit Wasser gefüllten Ballon in Verbindung gesetzt, den ich über einen besondern kleinen Ofen erhitzte.

Wenn das Metall das Wasser mit einer gewissen Energi zersetzte, so war das Resultat nicht zweifelhaft, und die Ope ration leicht zu leiten. Ich fing damit an, das Wasser in der Ballon zum Sieden zu bringen, und erhitzte dann allmählig di Röhre, die nicht eher zum schwachen Rothglühen kam, al bis alle Luft daraus ausgetrieben war. Dann regulirte ich de Dampfstrom zweckmässig, und setzte die Operation so lang fort, bis das Entbinden von Gas gänzlich aufgehört hatt Nun nahm ich die Kohlen aus dem Ofen, und liess die Röhr vollständig erkalten, wobei ich jedoch den Dampfstrom unter hielt. Die aus der Röhre genommene Substanz trocknete ic wenn sie von dem condensirten Wasser feucht geworden wa an der Luft, und unterwarf sie dann der Analyse. Sehr o gelang es mir nicht, bei einem einmaligen Versuche das Me tall vollständig zu oxydiren, selbst wenn dieser 11 oder 1 Stunden gedauert hatte; in diesem Falle wurde die Substa von Neuem zerrieben, und einem zweiten Versuche unterwor fen, und diess so fort, bis bei einem neuen Versuche kei Entbindung von Wasserstoff mehr Statt fand.

Wenn aber das Metall das Wasser nur sehr langsam ze setzt, dann ist der Versuch weit schwieriger zu leiten, und bieten sich da Ursachen zu Irrungen dar, die bisweilen n sehr schwierig zu vermeiden sind. Da der Apparat beinal gänzlich mit Wasserdampf gefüllt ist, so ist man genöthig das Wasser sehr stark sieden zu lassen, um die Absorpti zu vermeiden. Dieser starke Dampfstrom in der Porcellanröhr bewirkt, wenn die Stöpsel nicht sehr gut schliessen, oder e wenig porös sind, ein merkliches Einziehen der äussern Lu in das Innere der Röhre, so dass eines Theils sich das Meta durch den Sauerstoff der Luft oxydirt, und andern Theils sic Gas in die Glocke entbindet, was in Bezug auf das Result des Versuchs zu Irrthümern führen kann. Diese Ursache z Täuschung ist sehr schwierig zu vermeiden, selbst wenn ma sehr gute Pfropfen anwendet, denn sie trocknen und verkohl durch die Hitze, und werden mit der Länge der Zeit de

Gase ein wenig durchgänglich, selbst dann, wenn sie beim Anfange des Versuches luftdicht schlossen. Es kommt aber noch ein anderer Umstand in Betracht, der zu Irrthümern führen kann, der nämlich, dass, indem sich die Pfropfe durch die Hitze verkohlen, sie eine theilweise Zersetzung erleiden, und dann selbst Gase geben, welche zu gewissen Zeiten brennbar sein können. Ich trug deshalb in allen den Fällen, wo eine Ungewissheit Statt finden konnte, Sorge, das aufgefangene Gas in dem Wasserstoffeudiometer zu analysiren und mich zu vergewissern, dass es nicht mit kohlenstoffhaltigen Gasen vermengt war.

Ich werde immer im Folgenden genau die Art beschreiben, wie jedes dem Versuche unterworfene Metall bereitet worden war, damit man wegen seiner Reinheit keinen Zweifel haben kann; diess ist vorzugsweise bei den Metallen nöthig, die nur kleine Mengen Wasserstoffgas gaben, weil man geneigt sein könnte, diese der Anwesenheit von Spuren fremder Metalle zuzuschreiben. Der grösste Theil der Metalle, mit welchen ich meine Versuche anstellte, war durch Reduction ihrer Oxyde mittelst Wasserstoffgas bereitet worden. Nun sind in diesem Falle viele von ihnen pyrophorisch, und absorbirten den Sauerstoff während ihres Einbringens in die Porcellanröhre. Um diess zu vermeiden, nahm ich die Reduction des Oxydes in der Porcellanröhre selbst vor, worin ich nachher den Versuch mit dem Wasserdampf machen wollte; jener Apparat war dann auf folgende Art abgeändert: der Pfropfen, wodurch der Dampf einströmte, war mit zwei Löchern durchbohrt, in dem einen war die Röhre befestigt, durch welche der Wasserdampf in die Porcellanröhre strömte, und durch das andere ging eine gebogene Röhre, welche beinahe bis auf den Boden des Ballons herabreichte. Diese Röhre war mittelst einer Caoutchoucröhre mit einem Apparate in Verbindung gesetzt, aus dem sich Wasserstoffgas entband. Ich fing zuerst damit an, dieses letztere Gas zu entbinden, und als alle Luft aus dem Apparate ausgetrieben war, erhitzte ich allmählig die Porcellanröhre bis zu einer starken Rothglühhitze, und als ich nun Grund hatte zu glauben, das Oxyd sei längst schon vollständig reducirt, unterbrach ich den Wasserstoffgasstrom, und blies mittelst des Löthrohres die Röhre zu, welche dieses Gas in den mit Wasser

gefüllten Ballon leitete, und erhitzte dann dieses bis zum Sieden. Das Gas fing ich nicht eher auf, als bis der Wasserstoff, welcher vorher den Apparat gefüllt hatte, durch den anhaltenden Strom von Wasserdampf nothwendiger Weise ausgetrieben war.

*Metalle der ersten und zweiten Abtheilung.*

Es ist hinlänglich erwiesen, dass die Metalle der ersten Abtheilung das Wasser selbst bei der Temperatur von 0° zersetzen. Was die von der zweiten Abtheilung anlangt, so scheinen sie nicht bei einer so niedrigen Temperatur darauf einzuwirken; ihre zersetzende Einwirkung fängt, wie es scheint, nur erst bei dem Siedepuncte des Wassers, und bisweilen noch darüber an; allein immer weit unter der Rothglühhitze. Vielleicht würde es nicht unnütz sein, die Temperatur, bei welcher jedes dieser Metalle das Wasser zu zersetzen anfängt, etwas genauer zu bestimmen; ich habe diese Untersuchung nicht machen können, da mir weder diese Metalle, noch selbst ihre Oxyde zu Gebote standen.

*Metalle der dritten Abtheilung.*

*Eisen.*

Es ist seit langer Zeit bekannt, dass das Eisen den Wasserdampf bei der Rothglühhitze zersetzt. Diese Zersetzung ist mit vorzüglicher Sorgfalt von Gay-Lussac untersucht worden, der darthat (Ann. de Chemie et de Physique t. I.), dass sich hierbei ein eigenthümliches Oxyd, das magnetische Oxyd $\dot{F} \dddot{F}$ bildete. Dieses Resultat schien sehr gut bewiesen; dessen ungeachtet beschrieb unlängst Herr Haldat in den Annales de Chemie et de Physique, tome XLVI, einen Versuch, worin er behauptet, als Resultat Eisenoxyd und sogar vollkommen krystallisirtes Eisenoxyd erhalten zu haben. Diese Krystalle zeigten nach ihm genau denselben Glanz und dieselbe Gestalt wie der Eisenglanz von Framont und der Insel Elba. Dieses Resultat schien sehr unwahrscheinlich, indessen wiederholt ich, damit keine Ungewissheit über diesen Gegenstand bliebe, den Versuch von Herrn Haldat. Ein Bündel von dicken und wohl gereinigten Eisendrähten von $1\frac{1}{2}$ Linie Durchmesser, welche durch eine Claviersaite zusammengebunden waren, wurde ungefähr sieben Stunden lang in einem Strome von Wasserdampf erhitzt; es entband sich dabei eine beträcht-

liche Menge von Wasserstoffgas. Als die Röhre erkaltet war, nahm ich das Bündel heraus, und diess zeigte auf der Oberfläche der Eisendrähte eine Menge von kleinen ausserordentlich glänzenden Krystallen, die denselben Glanz zeigten, wie der natürliche Eisenglanz.

Diese Krystalle waren gross genug, um sie vollkommen mit einer nur etwas starken Loupe zu unterscheiden. Der Clavierdraht war vollständig oxydirt; wurde er in einem Agatmörser zerrieben, so gab er ein schwarzes stark magnetisches Pulver, und konnte folglich nicht Eisenoxyd sein. Uebrigens zeigten die Krystalle, unter dem Mikroskope gesehen, eine sehr verschiedene Gestalt von der des Eisenglanzes von Framont und Elba: denn dieser letztere zeigt die Gestalt von sehr abgeplatteten Rhomboëdern, die mehr oder weniger modificirt sind, während die Krystalle, die ich durch Wasserdampf erhalten hatte, kleine regelmässige, sehr gut ausgebildete Oktaëder waren. Diese letztere Form ist bekanntlich die des natürlichen magnetischen Oxyds, des Magneteisensteins der Mineralogen.

Als ich denselben Versuch mit kleinen wohl gereinigten Eisenblechstücken wiederholte, erhielt ich Krystalle, welche mehr als einen Millimeter Durchmesser hatten, jedoch weniger regelmässig waren; statt die Form des Oktaëders zu haben, bildeten sie eine trichterförmige Zusammenhäufung von Krystallen, wie es das Kochsalz häufig thut. Die Gegenwart der rechten Winkel zeigt übrigens noch in diesem Falle, dass die Krystalle dem regelmässigen Systeme angehören.

Dieser Versuch beweist zu gleicher Zeit, dass die Oxydation des Eisens durch Wasserdampf eine sehr beständige Grenze zeigt, weil sie unmittelbar bis zu diesem Puncte vor sich geht; und das gebildete magnetische Oxyd auf der Oberfläche des überschüssigen metallischen Eisens krystallisirt. Damit kein Zweifel über diese Grenze bliebe, wollte ich mich vergewissern, ob ein niedrigeres Oxyd des Eisens, welches vorher stark erhitzt war, wie der Hammerschlag, noch den Wasserdampf zersetzen, und sich höher oxydiren könnte. Ich wählte zu diesem Behufe feinen Hammerschlag, der von einem sehr guten Eisen erhalten worden war. Dieser Hammerschlag wurde fein gepulvert, dann in der Porcellanröhre mitten in einem Strome von Wasserdampf erhitzt; es entband sich eine beträcht-

liche Menge Wasserstoffgas. Die von Neuem gepulverte Substanz erhitzte ich dann noch ein zweites Mal in einem Strome von Wasserdampf, und erhielt dabei noch eine gewisse Menge Gas. Bei einem dritten Versuche erfolgte kein Entbinden mehr, und die Oxydation war also vollkommen geschehen. Die Substanz war sammetschwarz geworden, und ich unterwarf sie nun der Analyse. Zu diesem Behufe wurde das feingeriebene Pulver mit siedender Salzsäure behandelt, und das Sieden der Flüssigkeit so lange fortgesetzt, bis nach der vollständigen Auflösung der Substanz der grösste Theil der überschüssigen Säure abgedampft war; die Masse wurde dann in siedendem Wasser gelöst, wobei ein wenig Kieselerde und Porcellanstückchen zurückblieben, dann tropfenweise mit kohlensaurem Ammoniak niedergeschlagen, bis die Flüssigkeit entfärbt war; zugleich vermied ich hierbei den Zutritt der Luft, und operirte so schnell wie möglich.

1g,900 auf diese Weise behandelte Substanz gaben 0,009 unlöslichen Rückstand und 1,290 Eisenoxyd. Man findet demnach die Substanz zusammengesetzt aus:

| | |
|---|---|
| Unlöslicher Rückstand - - | 0,48 |
| Eisenoxyd - - - - - - | 67,90 |
| Eisenoxydul - - - - - | 31,62 |
| | 100,00. |

Diese Zusammensetzung entspricht der des magnetischen Oxyds, welche ist:

| | |
|---|---|
| 1 At. Eisenoxyd - - - - - | 69,01 |
| 1 At. Eisenoxydul - - - | 30,99 |
| | 100,00. |

*Mangan.*

Man nimmt an, dass das Mangan den Wasserdampf bei der Rothglühhitze leicht zersetzt, allein diese Zersetzung fängt bei einer weit niedrigern Temperatur an, denn sie findet schon bei der gewöhnlichen Temperatur Statt. Giesst man kaltes Wasser auf geschmolzenes und dann gepulvertes Mangan, so sieht man sogleich sich kleine Gasblasen entbinden, welche den den Wasserstoff gewöhnlich begleitenden Geruch haben, wenn derselbe durch Zersetzung des mit Schwefelsäure versetzten Wassers

durch die etwas kohlenstoffhaltigen Metalle, wie das im Handel vorkommende Eisen und Zink, bereitet wird.

Erhitzt man aber, so wird das Aufschäumen äusserst lebhaft, selbst weit unter dem Siedepuncte des Wassers. Vermeidet man den Zutritt der Luft, und hält das Wasser so lange warm, bis keine Gasentwicklung mehr Statt findet, so wandelt sich das Metall vollständig in ein graugelbes Pulver um, welches, mit Luft in Berührung gebracht, begierig den Sauerstoff absorbirt, und dabei tief braun wird. Wegen dieser Schwierigkeit, das gebildete Oxyd zu sammeln, konnte ich nicht entscheiden, ob es ein Hydrat des Oxyduls oder eines höhern Oxyds war. So viel indessen ist gewiss, dass, wenn das Manganoxydul stark erhitzt worden ist, so wie man es erhält, wenn man Manganhyperoxyd bei 150° Pyrom. in einem Schmelztiegel erhitzt, es das Wasser bei Siedehitze nicht zersetzt, wenn man es aber in einer Porcellanröhre mitten in einem Strome von Wasserdampf erhitzt, dann bemerkt man eine reichliche Entwickelung von Wasserstoffgas, und die Substanz wird tief roth; diess ist augenscheinlich rothes Oxyd.

Das Mangan würde hiernach in die zweite Abtheilung gestellt werden müssen.

### *Zink.*

Das Zink zersetzt den Wasserdampf bei der Rothglühhitze leicht. Erhitzt man die Porcellanröhre, welche das Metall enthält, sehr stark, so oxydirt sich das Zink in dem Maasse, als es sich verflüchtiget, und die Wände der Röhre bedecken sich mit kleinen, glänzenden, glasartigen Krystallen von Zinkoxyd. Wenn man weniger stark erhitzt, so überziehen sich die Tröpfchen des Metalls selbst mit sehr schönen kleinen Krystallen von Oxyd. Diese Krystalle sind unter dem Mikroskope ziemlich schwierig zu bestimmen, in Folge ihrer grossen Durchsichtigkeit; sie sind durchaus denen ähnlich, welche man bisweilen in den Schmelzöfen antrifft, wo man blendehaltigen Bleiglanz schmilzt. *)

*) Man nimmt gewöhnlich an, dass, wenn das kleesaure Zink in verschlossenen Gefässen geglüht wird, es ein eigenthümliches Zinkoxyd, ein Suboxyd gebe; ich suchte vergeblich dieses Suboxyd auf diese Weise zu bereiten. Wurde kleesaures Zink über der Lampe in

### *Cadmium.*

Wenn man das metallische Cadmium in einem Strome von Wasserdampf erhitzt, so verflüchtiget sich das Metall bei einer Temperatur, die unter der liegt, bei welcher es das Wasser zersetzen kann; richtet man es aber so ein, dass das dampfförmige Metall genöthigt ist mit Wasserdampf gemischt fortzugehen, so geschieht die Zersetzung des Wassers sehr gut, und das Metall wandelt sich in Oxyd um.

### *Kobalt.*

Das Kobalt, welches ich dem Versuche unterwarf, war durch Reduction des ganz reinen Kobaltoxyds mittelst Wasserstoffgas bereitet worden. Die Reduction war auf die angegebene Weise in der Porcellanröhre selbst geschehen, wo nachher die Wasserdämpfe durchstreichen mussten. Die Entwickelung von Wasserstoffgas war sehr lebhaft, und ich erhitzte die Substanz zwei Mal nach einander in dem Strome von Wasserdampf, bevor die Oxydation vollständig vor sich gegangen war. Hierbei war die Substanz nussbraun geworden.

I) 1$^{g}$,368 durch Wasserstoff reducirtes Oxyd, gaben 1$^{g}$,111 metallisches Kobalt, welches in einer Säure gelöst, 0,013 unlöslichen Rückstand gab.

II) 1$^{g}$169 gaben auf dieselbe Weise behandelt 0,940 Metall.

Demnach ist:

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Unlöslicher Rückstand - | 0,95 | 0,95 |
| Sauerstoff - - - - - - | 18,79 | 19,60 |
| Metallisches Kobalt - - | 80,26 | 79,45 |
| | 190,00 | 100,00. |

einer geschlossenen Röhre erhitzt, die mit einer über Quecksilber gestellten Glocke communicirte, so zeigte das Gas folgende Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| Kohlensäure - - | 51,5 |
| Kohlenoxyd - - | 48,5 |
| | 100, |

das ist beinahe gleiche Volumina.

Nach dem Glühen sah die Masse schwach gelb-weiss aus, und sie nahm beim Glühen an der Luft, nicht mehr an Gewicht zu. Hiernach ist es augenscheinlich, dass das kleesaure Zink beim Glühen in verschlossenen Gefässen nicht Zinksuboxyd, sondern nur Zinkoxyd giebt.

Die Zusammensetzung des Kobaltoxyds ist:

| | |
|---|---|
| Sauerstoff - - | 21,32 |
| Kobalt - - - | 78,68 |
| | 100,00. |

Wird das Kobalt in Wasserdampf erhitzt, so wandelt es sich in Oxyd um.

*Nickel.*

Das Nickel wurde durch Zersetzung des ganz reinen Oxyds mittelst Wasserstoff dargestellt. Dieses Metall zersetzt ebenfalls den Wasserdampf bei der Rothglühhitze, aber mit weniger Energie, als die Vorhergehenden. Nach drei hinter einander folgenden Versuchen, hatte es sich in eine hell olivengrüne Masse verwandelt, aber es zeigte noch hier und da kleine magnetische Theilchen, ein Beweis, dass noch metallische Theilchen vorhanden waren.

1°,117 dieser oxydirten Masse gaben, durch Wasserstoffgas reducirt, 0,915 metallisches Nickel; und wurde dieses in einer Säure gelöst, so hinterliess es einen unlöslichen Rückstand von 0,012; demnach hat man:

| | |
|---|---|
| Unlöslichen Rückstand - | 1,07 |
| Sauerstoff - - - - - - | 18,09 |
| Nickel - - - - - - - | 80,84 |
| | 100,00. |

Die Zusammensetzung des Nickeloxyds ist:

| | |
|---|---|
| Sauerstoff - - - - - - | 21,29 |
| Nickel - - - - - - - | 78,71 |
| | 100,00. |

Dieses Resultat genügt, um daraus zu ersehen, dass das Nickel sich durch den Wasserdampf in Oxyd umwandelt.

Bei einem andern Versuche erhitzte ich ausgewalztes metallisches Nickel mitten in einem Strome von Wasserdampf, um zu sehen, ob ich nicht auf diese Weise krystallisirtes Oxyd würde erhalten können; ich erhielt diess in der That, denn die Nickelblättchen waren nach der Operation mit sehr kleinen Krystallen bedeckt; allein es war selbst unter dem Mikroskope unmöglich, ihre Form zu unterscheiden, da ihre Flächen nur sehr wenig Glanz besassen.

*Zinn.*

Es ist bekannt, dass das Zinn den Wasserdampf bei der Rothglühhitze zersetzt; aber nach einigen Chemikern wandelt

sich das Metall in Oxydul, nach andern in Oxyd um. Um diesen fraglichen Punct zu entscheiden, erhitzte ich in einer Porcellanröhre mitten in Wasserdampfe Zinnoxydul, das auf die gewöhnliche Weise bereitet worden war. Die Zersetzung des Wassers geschah sehr lebhaft, und nach Verlauf von zwei Stunden hatte das Entbinden von Gas gänzlich aufgehört; das schwarze Oxydul hatte sich vollständig in ein schönes weisses Pulver umgewandelt, welches durch Glühen an der Luft nicht mehr an Gewicht zunahm. Demnach wandelt sich das metallische Zinn, wenn es in Wasserdampf erhitzt wird, in Zinnsäure um. Man nimmt allgemein an, dass das Zinn den Wasserdampf mit geringerer Energie, als das Eisen und Zink zersetzt; diess ist in der That wahr; allein es rührt nicht von einer geringeren Verwandtschaft zum Sauerstoff, sondern wohl davon her, dass das geschmolzene Zinn sehr wenig Oberfläche darbietet. Das Zinnoxydul zersetzt gewiss das Wasser mit grösserer Energie, als selbst das höchst fein zertheilte Eisen.

### *Metalle der vierten Abtheilung.*

Die Metalle der vierten Abtheilung sind diejenigen, welche das Wasser bei keiner Temperatur zersetzen. Man wird in Folgendem sehen, dass eine grosse Zahl dieser Metalle den Wasserdampf bei der Rothglühhitze wenigstens mit ebenso viel Energie, als die der dritten Abtheilung zersetzen.

#### *Titan.*

Das Titan, dessen ich mich zu meinem Versuche bediente, bestand aus kleinen krystallinischen, rothen und äusserst glänzenden Körnern. Wurde es in einem Strome von Wasserdampf erhitzt, so fand ein sehr lebhaftes Entbinden von Wasserstoff Statt, das nach Verlauf von drei oder vier Stunden durchaus aufhörte. Die Masse war weissgelb geworden, die gewöhnliche Farbe der Titansäure; beim Glühen nahm sie nicht an Gewicht zu. Demnach zersetzt das metallische Titan den Wasserdampf bei der Rothglühhitze mit grosser Energie und wandelt sich in Titansäure um.

#### *Tantal.*

Da ich nicht im Besitze dieses Metalles war, so konnte ich nicht ermitteln, ob es das Wasser zersetzt; allein seine

grosse Aehnlichkeit mit dem Titan berechtigt zu der Vermuthung, dass es sich unter diesen Umständen fast ganz so verhalten werde.

*Cerium.*

Mit dem Cerium habe ich ebenfalls keine Versuche gemacht, allein man nimmt im Allgemeinen an, dass dieses Metall das Wasser selbst unter 100° zersetzt. Demnach würde es in die zweite Abtheilung zu stellen sein, was übrigens vollkommen mit der Analogie übereinstimmt, welche dieses Metall mit dem Yttrium und dem Mangan zeigt.

*Wolfram.*

Ich erhitzte ganz reines wolframsaures Ammoniak in einer Porcellanröhre, zuerst mitten in einem Strome von Wasserstoffgas, dann unmittelbar nachher in einem Strome von Wasserdampf. Während dieser zweiten Periode des Versuchs entband sich eine reichliche Quantität Wasserstoff. Nach Verlauf von einigen Stunden hörte das Entbinden von Gas auf, und die aus der Röhre genommene Substanz sah grüngelb aus, eine Farbe, welche die Wolframsäure gewöhnlich besitzt, wenn man sie stark erhitzt hat. Diese Substanz nahm durchs Glühen an der Luft nicht an Gewicht zu, und löste sich leicht in Ammoniak. Demnach zersetzt das Wolfram den Wasserdampf sehr leicht, und wandelt sich dabei in Wolframsäure um.

*Molybdän.*

Molybdänsaures Ammoniak wurde in einer Porcellanröhre genau so, wie das wolframsaure Salz in dem vorigen Versuche behandelt; es entband sich ebenfalls hierbei eine grosse Menge Wasserstoffgas, und diese Entwickelung hatte selbst nach Verlauf von 6 Stunden noch nicht gänzlich aufgehört; ich war daher genöthigt, den Versuch einzustellen. Der vordere Theil der Röhre war vollständig mit krystallisirter Molybdänsäure angefüllt, die aus kleinen weissen, sehr glänzenden Blättchen bestand, an der Stelle der Röhre jedoch, wo vor dem Versuche das molybdänsaure Ammoniak gelegen hatte, war noch eine gewisse Menge einer intensiv blauen Masse geblieben, welche sich nicht zu Molybdänsäure hatte oxydiren können. Man muss aus diesem Versuche schliessen, dass, wenn das Molybdän in

Wasserdampf erhitzt wird, es dieses mit vieler Energie zersetzt, sich zuerst in blaues Oxyd umwandelt, dann in Molybdänsäure, welche sich in dem Maasse, als sie sich bildet, verflüchtiget, und sich in Gestalt von krystallinischen Blättchen in den kälteren Theilen der Röhre condensirt.

*Chrom.*

Das metallische Chrom, mit dem ich den Versuch anstellte, hatte ich dadurch erhalten, dass ich ganz reines Chromoxyd mit einer zweckmässigen Menge Kohle in einem Schmelztiegel bei den höchsten Hitzgraden, die ein Probirofen hervorbringen kann, erhitzte, und dann durch Schlemmen die wenige überschössige Kohle entfernte.

Wurde dieses Chrom in einem Strome von Wasserdampf erhitzt, so entstand ein reichliches Entbinden von Wasserstoffgas, das mit etwas Kohlenwasserstoffgas gemengt war, weil das Chrom, wenn es mit Kohle erhitzt wird, sich mit einer ziemlich merklichen Menge Kohlenstoff verbindet. Nach Verlauf von 6 Stunden hatte das Entbinden von Gas noch nicht vollständig aufgehört; die aus der Röhre genommene Substanz hatte sich schwach zusammengeballt, sie war von dunkel grüner Farbe, und zeigte nicht mehr sichtbare metallische Puncte. Hiernach ist es gewiss, dass das metallische Chrom sehr gut den Wasserdampf zersetzt und sich in grünes Oxyd umwandelt.

Andrerseits versicherte ich mich, was der bestehenden Meinung gerade zuwider läuft, dass sich das metallische Chrom in der Wärme sehr leicht in Schwefelsäure, die selbst mit ihrem zwanzigfachen Gewichte Wasser verdünnt ist, unter einer starken Entwickelung von Wasserstoffgas löst. Dieses Metall zersetzt also auch sehr leicht das Wasser in Gegenwart von energischen Säuren.

*Vanadium.*

Die Wirkung des Vanadium's auf den Wasserdampf habe ich nicht geprüft, allein die grossen Analogien, welche dieses Metall mit dem Chrom zeigt, lassen keinen Zweifel übrig, dass es gleichfalls den Wasserdampf bei der Rothglühhitze zersetzen werde.

*Uran.*

Das Uran wurde auf die Weise dargestellt, dass ich kohlensaures Uranoxyd durch Wasserstoff reducirte, und zuletzt sta

erhitzte, um zu vermeiden, dass das reducirte Metall nicht pyrophorisch würde. Das kohlensaure Uran war mit der grössten Sorgfalt aus der Pechblende dargestellt worden, indem ich mich hierbei des von Herrn Berthier beschriebenen Verfahrens bediente. Wurde diess Uran in Wasserdampf erhitzt, so fand eine sehr deutliche Entwickelung von brennbarem Gas Statt. Die letzten Antheile dieses Gases gaben bei der Analyse in dem Wasserstoff-Eudiometer auf 100 :

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Wasserstoff - | 97 | 94. |

Die aus der Röhre genommene Substanz war schwarz geworden, zeigte indessen noch einige metallische Puncte.

Wurden 1gr.,286 an der Luft geglüht, so betrug ihr Gewicht nachher 1,317. Die Substanz hat demnach, um in Oxydul überzugehen, 2,4 Sauerstoff auf 100 absorbirt.

Wurden andrerseits 1,408 durch Wasserstoffgas reducirt, so betrug ihr Gewicht nachher nur noch 1,390.

Verlust, um in metallischen Zustand überzugehen, auf 100 — 1,28. Das Oxydul enthält:

| | |
|---|---|
| Sauerstoff - | 3,56 |
| Uran - - - | 96,44 |
| | 100,00. |

Das Metall hatte sich also nur sehr unvollkommen oxydirt. Bei einem zweiten Versuche erhitzte ich kohlensaures Uran allmählig in Wasserstoffgas, dann in einem Strom von Wasserdampf mittelst der früher angegebenen Vorrichtung, und liess den Wasserdampf so lange durchstreichen, bis das Entbinden von Gas nur kaum noch merklich war; es bedurfte hierzu mehr als 8 Stunden.

Wurden 1gr.,207 Substanz so lange an der Luft geglüht, bis sie nicht mehr an Gewicht zunahmen, so wogen sie nachher 1,215. Gewichtsvermehrung, um in Oxydul überzugehen, auf 100 — 0,66.

Das Metall war also diess Mal fast gänzlich in Oxydul übergegangen.

Man muss hieraus schliessen, dass das metallische Uran den Wasserdampf noch bei der Rothglühhitze zersetzt, indessen mit weniger Energie als die vorhergehenden Metalle, und dass es sich in Oxydul umwandelt.

Ich liess länger als eine Stunde verdünnte Schwefelsäure mit metallischem Uran sieden, indessen konnte ich mich nicht von der Entbindung des Wasserstoffgases überzeugen, obschon sich etwas wie Metall in der Schwefelsäure gelöst hatte. Es scheint mir wahrscheinlich, dass das gelöste Metall als Oxyd in der Substanz enthalten war.

*Kupfer.*

Ich suchte zuerst mir ganz reines metallisches Kupfer zu verschaffen; zu diesem Behufe löste ich Drehspähne von reinem Kupfer in Salpetersäure auf, dampfte die Auflösung ab, und löste sie dann wieder in Wasser. In die filtrirte Flüssigkeit, die durch etwas Salzsäure sauer gemacht worden war, liess ich einen Strom von Schwefelwasserstoff gehen. Der hierbei erhaltene Niederschlag wurde wieder mit Salpetersäure gelöst, und zu dieser neuen Lösung tropfenweise Ammoniak hinzugesetzt, um das Kupferoxyd niederzuschlagen, welches darauf gut ausgewaschen wurde. Das Kupferoxydhydrat wurde dann wieder in Ammoniak aufgelöst, und einige nicht gelöste Flocken abgeschieden. Die ammoniakalische Auflösung liess ich sieden, und sie setzte dabei Kupferoxyd ab, welches, in einem Strom von Wasserstoffgas erhitzt, chemisch reines metallisches Kupfer gab. Dieses Kupfer wurde in einem Strom von Wasserdampf erhitzt; es fand hierbei nur dann erst ein Entbinden von Gas Statt, als die Röhre beinahe weiss glühte; aber dann wurde das Entbinden von Gas sehr merklich, und ich sammelte in 3 oder 4 Stunden, während welcher die Operation dauerte, beinahe 80 oder 90 Cubikcentimeter brennbares Gas. Wurde diess Gas zu verschiedenen Zeiten des Versuchs in dem Wasserstoffgas-Eudiometer analysirt, so gab es auf 100 Theile:

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| Wasserstoff - | 92 | 96 | 97. |

Als der Versuch beendet war, zerbrach ich die Röhre; der vordere Theil derselben war mit einer schwarzen sehr zarten Schicht bedeckt, die löslich in Säuren war, und die Eigenschaften des Kupferoxyds zeigte. Diese kleine Oxydkruste rührte wahrscheinlich von etwas verflüchtigtem metallischem Kupfer her, welches in diesem fein zertheilten Zustande sich auf Kosten des Wasserdampfes oxydirt hatte. Das Metall war geschmol-

zen, und zeigte einen schönen metallischen Glanz. An einigen Puncten seiner Oberfläche sah man ein äusserst dünnes und von Oxyd dunkler gefärbtes Häutchen.

Nach diesem Versuche kann kein Zweifel mehr übrig bleiben, dass das Kupfer selbst im Stande ist, den Wasserdampf zu zersetzen, aber nur bei sehr hoher Temperatur und auf so schwache Weise, dass es unmöglich sein würde, eine vollständige Oxydation hervorzubringen *).

*Antimon.*

Ich erhitzte im on, das ich durch Reduction von ganz reiner antimoniger Säure in einem Schmelztiegel erhalten hatte, in einem Strome von Wasserdampf. Das Entbinden von Gas fing nur erst bei einer hohen Temperatur an, aber dann wurde es ziemlich lebhaft. Wurde das Gas in dem Wasserstoffgas-Eudiometer analysirt, so gab es auf 100 Theile:

*) Man kann den Einwurf machen, dass das Kupfer und einige der folgenden Metalle das Wasser nur unter Einfluss der Kieselerde der Röhre, in welcher der Versuch angestellt wird, zersetzen. Es ist gewiss, dass dieser Umstand die Einwirkung erleichtern kann, vorzüglich in dem Falle, wo das Oxyd und das Metall schmelzbar sind, wie diess bei dem Blei der Fall ist. Allein unmöglich ist diess die einzige Ursache der Oxydation. Uebrigens zeigt folgender Versuch, dass die Zersetzung des Wassers durch Kupfer blos durch die Verwandtschaft des Metalls zum Sauerstoff bedingt ist. Sehr glänzende Kupferspähne wurden mit fein zertheilter Kieselerde gemengt, welche ich bei der Bereitung der Kieselfluorwasserstoffsäure erhalten hatte. Diess Gemeng wurde bis zum Weissglühen in einer Porcellanröhre mitten in einem Strome von Wasserdampf erhitzt, und es entband sich dabei Wasserstoffgas, allein nicht in grösserer Menge, als wenn das Kupfer allein gewesen wäre. Nach Verlauf von 4 Stunden stellte ich den Versuch ein. Das Metall war inmitten der Kieselerde nur an einigen Stellen zu kleinen Kügelchen geschmolzen, an andern hatte es seine Gestalt behalten, allein seine Oberfläche war nicht mehr glänzend, wie vor dem Versuche. Die Farbe hatte sich ebenfalls verändert, sie war nämlich stark rosafarben geworden, und in jeder Art der ähnlich, welche das Rosettekupfer im Bruche zeigt, und man weiss, dass das Rosettekupfer ein Kupfer ist, das schon den Affinirprocess durchlaufen hat, und das nach dem Abscheiden der Substanzen, die das Schwarzkupfer verunreinigten, eine gewisse Menge Sauerstoff absorbirt hat. Es war mir übrigens unmöglich die geringste Spur von kieselsaurem Kupferoxydul und Kupferoxyd zu bemerken.

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| Wasserstoff- - | 94 | 97 | 96. |

Nach Verlauf von einigen Stunden war ich genöthigt, den Versuch einzustellen, weil das metallische Antimon sich in den vordern Theil der Porcellanröhre verflüchtigt hatte, und da sie zu verstopfen anfing. Ich zerbrach die Röhre und bemerkte in dem vordern Theile derselben, inmitten von metallischen Krystallen, kleine weisse, durchsichtige Nadeln von Antimonoxyd. Das Antimonoxyd verflüchtiget sich mitten in einem Strome von Wasserdampf ohne Wasserstoffgas zu geben; es scheint hiernach, dass es nicht die Eigenschaft besitzt, unter diesen Umständen in einen höhern Oxydationsgrad überzugehen; allein diess kann auch von der sehr grossen Flüchtigkeit des Antimonoxyds herrühren, welche ihm nicht erlaubt, die Temperatur zu erreichen, bei welcher es das Wasser zersetzen würde.

*Blei.*

Das Blei, mit dem ich den Versuch anstellte, war auf die Weise bereitet worden, dass ich gut krystallisirtes essigsaures Blei in einem Schmelztiegel erhitzte. Wurde das Metall in Wasserdampf erhitzt, so fand eine merkliche Entwickelung von brennbarem Gas Statt, allein diese fing ebenfalls nur erst bei einer sehr hohen Temperatur an. Wurde das Gas in dem Wasserstoffgas-Eudiometer zu verschiedenen Zeiten des Versuchs analysirt, so gab es auf 100 Theile:

| | I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|
| Wasserstoffgas - | 86 | 89 | 93 | 87. |

Die Röhre wurde nach dem Versuche zerbrochen; das metallische Blei war auf der Oberfläche irisirend, und das Innere der Porcellanröhre war mit einer Glasur von Glätte überzogen, welche ziemlich stark in der Nähe des Metalls war.

Das Blei kann also auch den Wasserdampf bei der Weissglühhitze zersetzen.

*Wismuth.*

Das Wismuth wurde auf die Weise bereitet, dass ich ganz reines basisches salpetersaures Wismuth in einem mit Kohle ausgefütterten Tiegel schmolz. Das Entbinden von Gas fing nur erst bei einer sehr hohen Temperatur an. Wurde dieses Gas zu verschiedenen Zeitabschnitten des Versuchs analysirt, so gab es auf 100 Theil

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| Wasserstoff - | 89 | 95 | 87. |

In dem vorderen Theile der Röhre hatte sich eine beträchtliche Menge metallisches Wismuth in krystallinischen Tröpfchen condensirt. Das geschmolzene Metall war auf der Oberfläche irisirend, und das Innere der Röhre war hier und da mit geschmolzenem Oxyd überzogen, welches das Porcellan angegriffen hatte.

Das Wismuth zersetzt also den Wasserdampf bei der Weissglühhitze mit derselben Energie beinahe, wie das Blei.

*Arsenik.*

Metallisches Arsenik, das durch mehrere langsame Destillationen gereinigt war, wurde langsam mitten durch einen Strom von Wasserdampf destillirt, und zwar auf die Weise, dass es durch einen ziemlich langen Theil der stark erhitzten Röhre gehen musste. Es entband sich etwas Wasserstoffgas, aber in so kleiner Menge, dass es schwierig war zu entscheiden, ob dieses Gas nicht von Spuren eines fremden Metalls herrührte.

*Tellur.*

Das Tellur wurde auf dieselbe Weise wie das Arsenik behandelt, und gab nicht die geringste Spur von brennbarem Gas. Von dem Arsenik und Tellur kann man also annehmen, dass sie wirkungslos auf den Wasserdampf sind; dieser Umstand nähert sie dem Schwefel, Selen und Phosphor, mit denen diese Substanzen ausserdem so viele Analogie zeigen, dass es unmöglich ist, sie davon zu trennen. Es scheint mir hiernach zweckmässig, das Arsenik und das Tellur unter die Metalloïde zu stellen, wie diess mehrere Chemiker schon gethan haben; sie bilden gewissermaassen den Uebergang von den Metalloïden zu den eigentlichen Metallen, welche letztere mit dem Antimon, Zinn u. s. w. anfangen.

Man sieht aus dem Vorhergehenden, dass alle Metalle, welche man gewöhnlich in die vierte Reihe stellt, und von denen man annimmt, dass sie keine Wirkung auf den Wasserdampf haben, denselben im Gegentheil bei einer hohen Temperatur mit grösserer oder geringerer Leichtigkeit zersetzen. Bei einigen erfolgt die Zersetung bei der Rothglühhitze selbst leich-

ter, als bei den Metallen der dritten Abtheilung, und sie gehen dabei in den höchsten Oxydationszustand über; es sind diess das Titan, Tantal, Wolfram, Molybdän und Zinn, welche man jetzt nothwendig aus der dritten Abtheilung streichen muss. Andere zersetzen das Wasser noch mit einer gewissen Energie, aber sie gehen blos in den niedrigsten Oxydationszustand über; es sind diess das Chrom, Vanadium, Uran und Antimon (?). Die andern endlich äussern nur noch eine sehr schwache Wirkung auf den Wasserdampf, und auch diess nur bei einer sehr hohen Temperatur. Es sind diess das Kupfer, Wismuth u. Blei.

### *Metalle der fünften Abtheilung.*

Diese Metalle sind solche, welche das Sauerstoffgas noch bei einer gewissen mittlern Temperatur absorbiren können, deren Oxyde aber durch die blosse Hitze reducirt werden; zwei Metalle blos bilden diese Abtheilung, nämlich das Quecksilber und das Osmium.

#### *Quecksilber.*

Das Quecksilber destillirt ohne Veränderung mitten durch Wasserdampf, selbst wenn man es durch eine Röhre gehen lässt, die allmählig bis zu verschiedenen Graden erhitzt wird. Dieses Resultat war nach der leichten Reductionsfähigkeit des Quecksilberoxyds durch die blosse Hitze leicht vorauszusehen.

#### *Osmium.*

Metallisches Osmium wurde bis zu einem starken Grade mitten in einem Strome von Wasserdampf erhitzt; es entband sich dabei eine ziemlich beträchtliche Menge Wasserstoffgas, und zu gleicher Zeit ging eine kleine Menge einer schwarzen Substanz in die Sperrwanne über; ich setzte die Operation ungefähr drei Stunden lang fort, und nach Verlauf dieser Zeit hatte das Entbinden von Gas noch nicht gänzlich aufgehört, war jedoch sehr schwach geworden. Die Substanz, welche vor der Operation schwarz ausgesehen hatte, war ziemlich intensiv blau geworden. Sie hatte indessen nicht merklich an Gewicht zugenommen, denn wurde sie von Neuem in einem Strom von Wasserstoff erhitzt, so verlor sie nicht merklich an Gewicht. Ich konnte eben so wenig ein Entbinden von Osmiumsäure bemerken, so dass ich ungewiss bin, ob der

Wasserstoff bei diesem Versuche nicht von einer Unreinigkeit in dem angewandten Osmium, von dem ich übrigens nur eine sehr kleine Menge besass, herrührte. Gewiss ist es, dass das Osmium eine grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff hat, es verbindet sich mit ihm bei allen Temperaturen, und seine Oxyde werden nicht durch die blosse Wärme reducirt; es scheint hiernach wahrscheinlich, dass es das Wasser zersetzen muss.

### *Metalle der sechsten Abtheilung.*

Die sechste Abtheilung enthält die Metalle, welche weder den Sauerstoff absorbiren, noch das Wasser bei irgend einer Temperatur zersetzen können, und deren Oxyde sich unter der Rothglühhitze reduciren; diese Metalle sind das Silber, Palladium, Rhodium, Platin, Gold und Iridium.

#### *Silber.*

Das Silber wurde so bereitet, dass ich eine ganz reine Auflösung von salpetersaurem Silber mit kohlensaurem Natron niederschlug, den Niederschlag gut auswusch, und ihn durch Hitze zersetzte. Das so erhaltene metallische Silber wurde mitten in einem Strome von Wasserdampf erhitzt, wobei ich allmählig die Temperatur steigerte. Es fand nur dann erst ein Entbinden von Gas Statt, als die Porcellanröhre weiss glühte, aber alsdann entwickelte sich eine sehr merkliche Menge brennbares Gas. Ich stellte den Versuch mit ungefähr 12 Gr. Silber an, und erhielt bei einem Versuche, der beinahe vier Stunden dauerte, 20 bis 30 Cubikcentimeter brennbares Gas; dieses Gas gab in dem Eudiometer auf 100 Theile:

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| Wasserstoff | 89 | 96 | 83. |

Das Silber war in der Röhre zu glänzenden Körnchen geschmolzen, zeigte aber hier und da kleine Vegetationen.

Hiernach ist es gewiss, dass das metallische Silber bei der Weissglühhitze eine Verwandtschaft zum Sauerstoff erlangt, die nicht blos hinlänglich stark ist, den Sauerstoff der Luft zu absorbiren, wie diess seit langer Zeit bekannt ist, sondern die auch mächtig genug ist, das Wasser zu zersetzen, indem es den Wasserstoff desselben verdrängt, und sich mit dessen Sauerstoff verbindet, den es dann wieder beim Erkalten verliert. Diesen

letztern Umstand konnte ich nicht beobachten, weil in dem Augenblicke, wo ich das Feuer wegnehmen wollte, der Pfropfen des vorderen Theils der Röhre schmolz, und das Entbinden von Gas in der Glocke natürlich aufhörte.

*Palladium.*

Wurde das Palladium in Wasserdampf erhitzt, so fand selbst bei der Weissglühhitze kein Entbinden von Gas Statt.

*Platin.*

Platinschwamm zersetzte ebenfalls bei keiner Temperatur das Wasser.

*Iridium und Rhodium.*

Die Wirkung des Iridiums und Rhodiums auf den Wasserdampf konnte ich nicht prüfen; es ist möglich, dass diese Metalle ihn bei einer gewissen Temperatur zersetzen, denn sie oxydiren sich ziemlich leicht in Berührung mit der Luft, und es ist noch nicht ermittelt, ob sich ihre Oxyde durch die blosse Hitze zersetzen.

*Gold.*

Nach der sehr schwachen Verwandtschaft des Goldes zum Sauerstoff ist es einleuchtend, dass es den Wasserdampf nicht zersetzen kann.

Die vorhergehenden Resultate führen zu Abänderungen in der von Thenard aufgestellten Eintheilung der Metalle. Allein man kann, wenn man beinahe von denselben Principien der Eintheilung ausgeht, wie sie durch diesen berühmten Chemiker vorgeschlagen sind, und die neuen Thatsachen über die Wirkung der Metalle auf Wasserdampf mit berücksichtigt, zur Aufstellung von ziemlich scharf getrennten Classen gelangen, die ziemlich genau die Metalle vereinigen, welche die grösste Aehnlichkeit in ihren Haupteigenschaften zeigen.

In der That kann man die Metalle noch in sechs Abtheilungen theilen.

In die *erste Abtheilung* würde man die Metalle setzen, welche den Sauerstoff bei der höchsten Temperatur absorbiren, und das Wasser sogleich, selbst bei 0°, mit einem sehr lebhaften Aufschäumen zersetzen können. Diese Abtheilung wür-

aus Kalium, Natrium, Lithium, Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium *) bestehen.

Die *zweite Abtheilung* würde die Metalle in sich fassen, welche den Sauerstoff noch bei der höchsten Temperatur absorbiren können, die aber das Wasser nicht mehr bei 0°, wie die Metalle der vorhergehenden Abtheilung, zersetzen. Sie zersetzen es nur erst mit lebhaftem Aufschäumen bei einer Temperatur von ziemlich 100° und selbst darüber, aber immer weit unter der Rothglühhitze. Zu dieser Abtheilung gehören das Glycinium, Aluminium, Zirconium, Thorium, Yttrium, Cerium und das Mangan.

In die *dritte Abtheilung* würde man die Metalle stellen, welche, wie die vorhergehenden, den Sauerstoff bei der höchsten Temperatur absorbiren können, welche aber das Wasser nur erst bei der Rothglühhitze, oder bei der gewöhnlichen Temperatur, in Gegenwart starker Säuren, zersetzen. Zu dieser Abtheilung würde das Eisen, Nickel, Kobalt, Zink, Cadmium, Chrom und Vanadium (?) gehören.

Die *vierte Abtheilung* würde aus den Metallen bestehen, welche sich noch mit dem Sauerstoff, selbst bei der höchsten Temperatur verbinden können, und die bei der Rothglühhitze den Wasserdampf mit vieler Energie zersetzen, die aber das Wasser in Gegenwart von starken Säuren nicht zersetzen **).

*) Das Magnesium wird gewöhnlich in die zweite Abtheilung zu dem Aluminium und Glycinium gestellt, welche indessen sehr wenig Aehnlichkeit mit diesem Metalle haben. Meiner Meinung nach ist es weit eher in die erste Reihe, unmittelbar nach dem Calcium zu stellen, mit dem es so viel Analogie zeigt. Man müsste ermitteln, ob das Magnesium das Wasser in der Kälte zersetzt; in diesem Falle müsste es seinen Platz durchaus nur in der ersten Abtheilung haben.

**) Die Eigenschaft, die die Metalle besitzen, das Wasser bei Anwesenheit von kräftigen Säuren zu zersetzen, hängt nicht allein von ihrer Verwandtschaft zum Sauerstoff, sondern wohl auch von der starken Basicität ihrer Oxyde ab. So hat das Titan zum wenigsten eben so viel Verwandtschaft zum Sauerstoff, als das Eisen. Es entreisst bei einer erhöhten Temperatur dem Wasser den Sauerstoff mit grösserer Energie, als dieses letztere Metall, und seine Oxyde sind weit schwieriger zu reduciren, indessen zersetzt es das Wasser in Gegenwart von energischen Säuren nicht, weil sein Oxyd eine schwache Base ist.

Zu dieser Abtheilung würden gehören das Wolfram, Molybdän, Osmium *), Tantal, Titan, Zinn, Antimon und Uran **).

Die Metalle, welche diese Abtheilung bilden, haben eine grosse Neigung Verbindungen zu bilden, die die Rolle von Säuren, von elektronegativen Körpern spielen.

In die *fünfte Abtheilung* würde man die Metalle stellen, deren Oxyde nicht durch die blosse Wärme zersetzt werden, und welche das Wasser nur schwach und bei einer hohen Temperatur zersetzen. Diese Metalle unterscheiden sich noch von denjenigen der vorhergehenden Abtheilung dadurch, dass sie nicht die Neigung haben, saure oder elektronegative Verbindungen zu bilden, sondern nur basische oder elektropositive Verbindungen. Diese Metalle sind das Kupfer, Blei und Wismuth.

In die *sechste Abtheilung* endlich würden alle die Metalle gehören, deren Oxyde durch die blosse Wärme bei einer höhern oder niedrigen Temperatur reducirbar sind. Diese Metalle zersetzen das Wasser unter keinen Umständen. Es sind diess das Quecksilber, Silber ***), Rhodium (?), Iridium (?), Palladium, Platin und

*) Das Osmium wurde in diese Abtheilung gestellt, wenn gleich in dem Vorhergehenden nicht erwiesen ist, dass dieses Metall das Wasser zersetzt. Allein es scheint diess wahrscheinlich nach seinen Haupteigenschaften. Das Osmium nähert sich in gewissen Hinsichten selbst sehr dem Molybdän.

**) Das Uran würde nach seinen sämmtlichen Eigenschaften vielleicht besser am Ende der 3. Abtheilung stehen, an der Seite des Chroms, mit dem es einige Analogie zeigt. Aber da es das Wasser in Gegenwart von energischen Säuren nicht zersetzen zu können scheint, so war ich genöthigt, es in die vierte Abtheilung zu stellen. Uebrigens ist das Uran ein Metall, welches, genau genommen, in keine Abtheilung passt, da es einige ganz eigenthümliche Eigenschaften zeigt.

***) Wir haben früher gesehen, dass das Silber das Wasser bei Weissglühhitze zersetzt, aber ich weiss nicht, ob man diese Zersetzung als eine Erscheinung der nämlichen Art betrachten kann, wie die, welche die Metalle der fünf ersten Abtheilungen darbieten; denn es bildet sich nicht eigentlich Oxyd, sondern nur eine Verbindung, die sich zersetzt, sobald die Temperatur niedriger wird. Uebrigens zeigen das Quecksilber und Silber in ihren sämmtlichen Eigenschaften weit mehr Analogie mit den Metallen der fünften Abtheilung, und wenn ihre Oxyde beständiger wären, würde es unmöglich sein, sie davon zu trennen.

ld. Es ist für beinahe alle Metalle, welche den Wasser-
npf auf die Weise zersetzen, dass sie den Wasserstoff dem
ierstoff bei einer gewissen Temperatur entziehen, zu bemer-
ı, dass ihre Oxyde gleichwohl mit grosser Leichtigkeit und
denselben Temperaturgraden durch das Wasserstoffgas re-
irt werden. Gay-Lussac, welcher zuerst diese Bemer-
ıg an dem Eisen machte, schreibt diese Erscheinung einer
rkung der Masse zu, und glaubt, dass die Zersetzung des
ıssers durch Eisen, und die Reduction der Eisenoxyde durch
ısserstoff aufhören könnten, wenn der Wasserstoff und der
ısserdampf sich in gewissen Verhältnissen vorfänden. Ist
se wirklich der Fall, wie es den Anschein hat, so wird es
ır interessant sein, durch Versuche zu bestimmen, in wel-
em Verhältnisse Wasser und Wasserstoff da sein müssen, um
h in Gegenwart der verschiedenen bis zu einem gewissen
ärmegrade erhitzten Metalle das Gleichgewicht zu halten;
se Untersuchungen würden indessen bedeutende Schwierig-
iten darbieten.

Herr Ampère erklärt diesen Umstand auf eine ganz ab-
ichende Weise (Annales de Physique et de Chimie tom. I,
385). Er nimmt an, dass die Verwandtschaft des Eisens
m Sauerstoff, während diese beiden Körper gleich erhitzt
ıd, ein wenig geringer ist, als die des letzteren zu dem
'asserstoffe, dass aber diese Verwandtschaft weit grösser ist,
enn diese beiden Körper verschiedene Temperaturen haben, ja
ıss sie selbst in diesem Falle grösser werden könne, als die
ıs Wasserstoffs zum Sauerstoff. Erhitzt man Eisenoxyd in einem
rome von Wasserstoffgas, so haben der Sauerstoff und das
isen dieselbe Temperatur, und folglich weniger Verwandt-
haft zu einander, als der erstere zu dem Wasserstoff hat;
ıs Eisenoxyd muss folglich reducirt werden. Erhitzt man da-
egen metallisches Eisen in Wasserdampf, so hat dieser na-
rlich eine weit niedrigere Temperatur als das metallische Ei-
n, weil er nicht Zeit gehabt hat, sich bei seinem Durch-
ınge durch die Röhre zu erhitzen. Man hat also einerseits
uerstoff und Wasserstoff verbunden, aber bei derselben Tem-
eratur, und andrerseits metallisches Eisen, dessen Verwandt-
haft zum Sauerstoff durch die Verschiedenheit der Tempera-

tur erhöht ist, und das also fähig ist, das Wasser zu zersetzen.

Um mir Gewissheit zu verschaffen, ob die Erklärung des Herrn Ampère angenommen werden könne, machte ich folgenden Versuch: ich füllte bis zu 3 Viertel eine Porcellanröhre von 4 Linien Durchmesser mit Porcellanstückchen; in das letzte Viertel und in den Theil der Röhre, welcher sich noch in dem Reverberirofen befand, that ich sehr feinen zusammengewickelten Eisendraht hinein; als die Röhre in den Ofen eingebracht war, liess ich Wasserdampf durch das Ende einstreichen, wo sich die Porcellanstückchen befanden. Als die Luft der Röhre durch den Dampfstrom ausgetrieben war, erhöhte ich allmählig die Temperatur des Theils der Röhre, der die Porcellanstückchen enthielt, bis zum Weissglühen; während dieser ganzen Zeit fand kein Entbinden von Wasserstoffgas Statt, ich erhitzte dann allmählig den Theil der Röhre, der das Metall enthielt. Als dieser bis zum Dunkelrothglühen gekommen war, fing das Wasserstoffgas an sich zu entbinden. Nach Maassgabe der steigenden Temperatur wurde das Entbinden beträchtlicher, und es hatte sein Maximum erreicht, als alle Theile der Röhre dieselbe Temperatur erlangt hatten. Uebrigens musste bei diesem Versuche der Wasserdampf merklich dieselbe Temperatur wie das Metall haben; denn er war genöthigt, über eine grosse bis zu sehr hohe Temperatur erhitzte Oberfläche zu streichen, und musste demnach, wenn er beim metallischen Eisen ankam, beinahe dieselbe Temperatur haben, wie die Wände der Röhre.

Es scheint mir hiernach, dass man die Erklärungen des Hrn. Ampère nicht annehmen kann, und dass man die Oxydationserscheinung der Metalle durch Wasser und die Reduction ihrer Oxyde durch Wasserstoffgas, als von einer präponderirenden Wirkung der Masse herrührend betrachten muss. Wenn die Menge des Wasserdampfes grösser ist als die des Wasserstoffs über eine gewisse Grenze hinaus, so wird eine Oxydation, im entgegengesetzten Falle eine Reduction Statt finden. Es ist übrigens wahrscheinlich, dass diese Grenze, dieser Punct des Gleichgewichts der beiden Gase, mit der Temperatur veränderlich ist, ein Umstand, der seine Bestimmung noch schwieriger machen würde.

## *Zweiter Theil.*

### 'irkung des Wasserdampfes auf die Schwefelmetalle.

Mehrere ausgezeichnete Metallurgen haben in neuerer Zeit rgeschlagen, den Wasserdampf bei einer hohen Temperatur ızuwenden, um die Entschwefelung der Schwefelmetalle zu virken; sie sind der Meinung, dass eine Mischung von Wasdampf und atmosphärischer Luft wahrscheinlich ein weit ıftiger entschwefelndes Agens sein würde, als die blosse ft bei unsern gewöhnlichen Röstungen im Reverberirofen, und a Ansicht stützen sie auf einige Versuche des Hrn. Jor-n in Clausthal, welche die Wirkung des Wasserdampfes auf ı Bleiglanz, theils allein, theils gemengt mit Kohle zum Ge-ıstande haben, und die in Erdmann's Journ. f. techn. u. Chemie Bd. XI beschrieben sind. Allein diese Versuche ıeinen mir durchaus noch nicht zu beweisen, dass der Wasdampf ein mächtiges entschwefelndes Agens sei, sondern es ıeint vielmehr aus ihnen hervorzugehen, dass man in dieser ısicht keinen Vortheil davon erwarten kann. Wie dem auch , so glaubte ich doch, da die Versuche des Hrn. Jordan h nur auf das Schwefelblei erstreckten; es würde nicht ohne ıtzen sein, auch die Wirkung des Wasserdampfes auf die rigen Schwefelmetalle zu untersuchen, und zwar zu dem ppelten Zwecke, eine Lücke in der Wissenschaft auszuful-ı, und zu gleicher Zeit das festzustellen, was man in den tallurgischen Künsten von der Anwendung des Wasserdampfes r Reduction der Schwefelmetalle erwarten könnte.

Bevor ich jedoch die Versuche beschreibe, die ich über esen Gegenstand anstellte, will ich nach und nach die Reacnen durchgehen, die vor sich gehen müssen, wenn das Wasr bei einer hohen Temperatur mit einem Schwefelmetall theils lein, theils gemengt mit Kohle, theils selbst in Gegenwart der mosphärischen Luft in Berührung kommt. Es ist leicht a priori einsehen, was geschehen muss, wenn ein Schwefelmetall bei Rothlühhitze auf den Wasserdampf wirkt, im Fall man annimmt, dass ne Zersetzung Statt findet. Denn stellt man den Versuch mit einem nfachen Schwefelmetalle an, und wird das Wasser zersetzt, so ird sich sein Wasserstoff mit dem Schwefel zu Schwefelwasrstoff verbinden, und sein Sauerstoff wird an das Metall tre-

ten, wenn dieses bei der Temperatur, bei welcher der Versuch vor sich geht, noch Verwandtschaft zu demselben hat. Das gebildete Oxyd wird dann auf das noch nicht zersetzte Schwefelmetall reagiren können, eine neue Menge Schwefel wird dann als schweflige Säure fortgehen, und blosses Metall wird übrig bleiben.

Da sich jetzt die schweflige Säure und der Schwefelwasserstoff bei einer hohen Temperatur zusammen gemengt vorfinden, so werden sie sich gegenseitig zersetzen, es wird sich Wasser und Schwefel bilden. Demnach werden die definitiven Resultate des Versuchs sein, Metall, Schwefel und nicht zersetzter Schwefelwasserstoff, sobald das Metall nicht selbst die Eigenschaft besitzt, das Wasser zu zersetzen; in letzterem Falle wird Oxyd zurück bleiben, welches sich bildet, wenn das Metall mitten in einem Strome von Wasserdampf erhitzt wird. Hiernach würde der Wasserdampf ein sehr mächtiges entschwefelndes Agens sein können, wenn die Schwefelmetalle es mit einer gewissen Energie zersetzten; denn die Entschwefelung würde in vielen Fällen zugleich durch die beiden Elemente des Wassers, durch den Sauerstoff und Wasserstoff, vor sich gehen.

Wenn das Schwefelmetall mit Kohle gemengt ist, so ist die Wirkung verschieden; denn ein grosser Theil des Wasserdampfes wird dann durch die Kohle zersetzt, es bildet sich Kohlenoxyd, welches ohne Wirkung auf die Schwefelmetalle ist, und Wasserstoffgas, welches einer gewissen Anzahl derselben, wie es Hr. H. Rose gezeigt hat, den Schwefel zwar entreisst, was jedoch nur sehr schwierig und weit langsamer erfolgt, als durch den Sauerstoff. Der übrige, nicht zersetzte Wasserdampf kann auf das Schwefelmetall einwirken, es bildet sich noch Schwefelwasserstoff, aber Oxyd wird sich nicht mehr bilden, wegen der Gegenwart der Kohle; folglich wird kein Schwefel auf dem Wege der Reduction abgeschieden werden. Demnach wird unter diesen Umständen die Entschweflung verzögert werden. Der Zusatz von Kohle kann also das Verfahren der Entschweflung durch Wasserdampf nicht anwendbar machen, wenn es nicht schon für sich brauchbar ist; und es wird nur zuletzt anwendbar sein, um das Metall zu reduciren, wenn dieses letztere nach dem Abscheiden des Schwefels in Oxyd übergegangen ist.

Lässt man über ein erhitztes Schwefelmetall ein Gemeng von Luft und Wasserdampf streichen, so ist leicht vorauszusehen, was hierbei vor sich gehen muss. Da die Luft und der Wasserdampf durchaus ohne Wirkung auf einander sind, so ist es augenscheinlich, dass sie nur jedes für sich werden wirken können. Die Luft wird demnach das Rösten wie gewöhnlich durch den Sauerstoff, den sie enthält, bewirken und der Wasserdampf wird seinerseits einwirken, wie wir es eben erst angeführt haben. Es wird sich noch in diesem Falle schweflige Säure und Schwefelwasserstoff bilden, welche auf einander reagiren werden; es wird sich Wasser und Schwefel bilden, und eine gewisse Menge überschüssiges Gas wird zurückbleiben. Was das Metall anbelangt, so wird es sich in Oxyd verwandeln. In keinem Falle begreife ich jedoch, wie die Gegenwart der Luft die Wirkung des Wasserdampfes auf das Schwefelmetall oder umgekehrt würde erhöhen können.

Die Frage findet sich also unter dem metallurgischen Gesichtspuncte dahin gestellt, die Wirkung des Wasserdampfes auf die Schwefelmetalle zu untersuchen; um aber die Versuche im Grossen anwendbar zu machen, musste man sie nothwendiger Weise bei einer Temperatur anstellen, die beinahe der gleich wäre, welche man in den gewöhnlichen Röstöfen hervorbringt. Diese Temperatur ist immer niedriger als die, wobei die Schwefelmetalle schmelzen. Denn es ist wichtig, dass das Schwefelmetall sich nicht zusammenballe, damit der Arbeiter es leicht durchrühren, und allmählig alle Theile in Berührung mit der Luft bringen kann. Man kann annehmen, dass die Temperatur beinahe die ist, welche man in den zu organischen Analysen gewöhnlich angewendeten Oefen hervorbringt. In diesen Oefen erhitzte ich in der That die Röhren von grünem Glas, deren ich mich zu meinen Versuchen bediente.

*Schwefelkupfer.*

Schwefelkupfer wurde in einer Röhre von grünem Glas mitten in einem Strome von Wasserdampf erhitzt; es entband sich etwas Schwefelwasserstoff und die Flüssigkeit wurde milchigt, nach Verlauf von zwei Stunden stellte ich den Versuch ein. Das Schwefelkupfer war in der Röhre geschmolzen, und man sah auf seiner Oberfläche hier und da etwas metallisches Kup-

fer, aber es war nur äusserst schwach angegriffen. Demnach hat der Wasserdampf bei der Rothglühhitze nur eine sehr schwache Wirkung auf das Schwefelkupfer.

Dasselbe Schwefelkupfer wurde dann mitten in einem Strome von Wasserdampf in einer Porcellanröhre erhitzt, deren Temperatur ich bis zum starken Weissglühen steigerte; die Zersetzung geschah jetzt mit Energie, es entband sich eine grosse Menge brennbares Gas, von dem blos ein Theil durch Kali absorbirt wurde; das nicht absorbirte Gas erkannte ich als ganz reines Wasserstoffgas; zu gleicher Zeit condensirten sich in der Röhre Tröpfchen von Schwefel. Nach Verlauf von 7 Stunden hatte das Entbinden von Gas aufgehört. Ich zerbrach die Röhre und fand, dass das Schwefelkupfer gänzlich in metallisches Kupfer übergegangen war, welches einen kleinen gut geschmolzenen und sehr glänzenden Barren bildete. Das reichliche Entbinden von Gas, welches bei diesem Versuche Statt gefunden hatte, muss mit Recht überraschen; es konnte augenscheinlich nur von der Zersetzung des Schwefelwasserstoffs durch die Wärme herrühren. Man nimmt in der That an, dass, wenn man dieses Gas durch eine stark erhitzte Röhre streichen lässt, eine theilweise Zersetzung Statt finde. Ich wiederholte selbst diesen Versuch, und fand, dass die Menge Gas, welche sich bei der Weissglühhitze in seine Elemente zersetzt, nur sehr gering ist; die Gegenwart von Wasserdampf begünstigt übrigens diese Zersetzung nicht. Wenn also bei dem in Rede stehenden Versuche sich eine so grosse Menge Wasserstoffgas bildet, so kann diess nur davon herrühren, dass der Schwefelwasserstoff sich weit leichter bei der blossen Hitze in seine Elemente zersetzt, wenn er im Entstehungsmoment ist, als wenn er schon den gasförmigen Zustand angenommen hat.

*Schwefeleisen.*

Das Schwefeleisen, mit dem ich den Versuch anstellte, war dadurch erhalten worden, dass ich bei einer hohen Temperatur in einem Schmelztiegel Schwefeleisen schmolz, das durch Eintauchen einer weissglühenden Eisenstange in schmelzenden Schwefel bereitet war.

Wurde dieses Schwefelmetall in einer Glasröhre erhitzt, so zersetzte es den Wasserdampf mit weit mehr Energie als

das Schwefelkupfer, indem es dabei eine grosse Menge Wasserstoffgas entband. Nach Verlauf von 3 Stunden indessen, war von 4 Grammen Schwefelmetall, mit denen ich den Versuch anstellte, nur erst die Hälfte Schwefel abgeschieden worden; die Substanz war schwarz geworden und haftete theilweise an dem Magnet.

Man muss hieraus schliessen, dass das Schwefeleisen das Wasser leichter als das Schwefelkupfer zersetzt, dass sich magnetisches Eisenoxyd bildet und ein Gemeng von Wasserstoff und Schwefelwasserstoff entbindet. Das Wasserstoffgas rührt bei diesem Versuche von der Zersetzung des Wassers durch Eisenoxydul her, welches sich in der ersten Periode der Einwirkung bildet.

*Schwefelzink.*

Blende oder natürliches Schwefelzink wurde in einer Glasröhre mitten in einem Strom von Wasserdampf erhitzt; es entband sich eine kleine Menge Schwefelwasserstoff, und die Substanz hatte nach Verlauf von zwei Stunden, während welcher der Versuch dauerte, kaum ihr Ansehen verändert.

In einer Porcellanröhre ging die Zersetzung bei einer starken Hitze weit leichter vor sich; es condensirten sich in dem vordern Theile der Röhre kleine seidenartige Büschelchen von Zinkoxyd, und die Blende war beinahe gänzlich entschwefelt.

*Schwefelcadmium.*

Das Schwefelcadmium verhielt sich genau so wie das Schwefelzink.

*Schwefelnickel.*

3 Grammen Schwefelnickel wurden 2 Stunden lang in einer Glasröhre, mitten in einem Strome von Wasserdampf erhitzt, und verloren nicht mehr als den 15ten Theil ihres Schwefels. Demnach ist das Schwefelnickel noch weniger durch den Wasserdampf angreifbar als das Schwefeleisen.

*Schwefelkobalt.*

Das Schwefelkobalt wurde bei der Rothglühhitze noch weniger als das Schwefelnickel angegriffen.

*Schwefelmangan.*

Wurde das Einfach-Schwefelmangan bis zum Rothglühen

in Wasserdampf erhitzt, so erfolgte ein reichliches Entbinden von Wasserstoffgas und Schwefelwasserstoffgas; indessen enthielten nach Verlauf von 3 Stunden die 4 Grammen Schwefelmetall, mit denen ich den Versuch angestellt hatte, noch mehr als ein Drittel ihres Schwefels. Die Substanz war rothgelb geworden, und es ist augenscheinlich, dass, wenn ich den Versuch lange genug fortgesetzt hätte, sie in rothes Oxyd übergegangen sein würde.

*Schwefelchrom.*

Wurde Schwefelchrom 3 Stunden lang in einer Glasröhre erhitzt, so entband sich ziemlich viel Schwefelwasserstoff und nach der Operation waren die Körnchen des Schwefelmetalls mit grünem Chromoxyd, das sich gebildet hatte, bedeckt. Das Schwefelmetall hatte nun ungefähr den fünften Theil seines Schwefels verloren.

*Schwefelblei.*

Natürliches Schwefelblei oder Bleiglanz wurde 3 Stunden lang mitten in einem Strom von Wasserdampf in einer Röhre von grünem Glase erhitzt. Die Zersetzung war bei der dunklen Rothglühhitze kaum merkbar. Erhitzte ich stärker, so entband sich Schwefelwasserstoff und das Wasser der Wanne wurde milchigt. Nach dem Versuche war das Schwefelblei in der Röhre nicht geschmolzen; es hatte sich zwar ein wenig zusammengeballt, allein nur wenig das Ansehn verändert; nur bemerkte man auf seiner Oberfläche ein sehr schwaches Häutchen von metallischem Blei, welches vorzüglich sehr sichtbar wurde, wenn man die Substanz in einem Mörser zerrieb. Der vordere Theil der Röhre war ganz mit kleinen cubischen, sehr glänzenden Krystallen von Bleiglanz besetzt, welcher sich verflüchtigt hatte, und durch den Strom des Wasserdampfes mit fortgerissen worden war. Man muss hieraus schliessen, dass bei einer niedrigeren Temperatur als die ist, wo die vollständige Schmelzung des Bleiglanzes erfolgt, der Wasserdampf nur eine sehr schwache Wirkung auf diese Substanz äussert, und nur eine sehr kleine Menge Wasser zersetzt wird; sein Wasserstoff verbindet sich mit dem Schwefel, bildet Schwefelwasserstoff, und sein Sauerstoff verbindet sich mit dem Blei; aber das Bleioxyd reagirt in dem Maasse als es sich bildet, auf

das nicht zersetzte Schwefelmetall; es bildet sich metallisches Blei und schweflige Säure, welche ihrerseits nothwendig auf den Schwefelwasserstoff reagirt, und diesen Niederschlag von Schwefel bildet, welcher das Wasser der Wanne milchigt macht.

Dieser Versuch steht in Uebereinstimmung mit dem des Herrn Jordan, welcher ebenfalls nur eine sehr kleine Menge metallisches Blei erhielt, selbst wenn er den Versuch bei einer noch höheren Temperatur anstellte.

*Schwefelwismuth.*

Das Schwefelwismuth verhält sich auf dieselbe Weise wie das Schwefelblei; nach dem Versuche bemerkte ich hier und da auf der Oberfläche des Schwefelmetalls kleine sehr glänzende Tröpfchen von geschmolzenem Metall.

*Schwefelquecksilber.*

Zinnober, mitten in einem Strome von Wasserdampf verflüchtiget, zersetzte diesen mit ziemlicher Energie; es entband sich viel Schwefelwasserstoff, und die verflüchtigte Substanz war schwarz geworden. Mit Hülfe der Loupe sah ich, dass sie eine grosse Menge Quecksilberkügelchen enthielt. Wurde sie in einer Glasröhre erhitzt, die an einem Ende verschlossen war, so gab sie keinen Geruch nach schwefliger Säure; demnach enthielt sie kein Oxyd. Der Zinnober zersetzt also den Wasserdampf mit ziemlicher Energie, und die Producte der Zersetzung sind ähnlich denjenigen, welche der Bleiglanz giebt.

*Schwefelsilber.*

Das Schwefelsilber zersetzte gleichfalls unter den nämlichen Umständen den Wasserdampf beinahe mit eben so viel Energie, als der Bleiglanz. Das Entbinden von Schwefelwasserstoff war sehr merklich, und nach Beendigung des Versuches war das Schwefelsilber, welches in der Röhre geschmolzen war, auf seiner Oberfläche mit metallischem Silber bedeckt.

*Schwefelantimon.*

Wurde natürliches Schwefelantimon mitten in einem Strome von Wasserdampf erhitzt, so erfolgte ein reichliches Entbinden von Schwefelwasserstoff; zu gleicher Zeit condensirte sich in der Vorlage eine grosse Menge einer orangegelben

Substanz, die sehr dem Schwefelantimon ähnlich war, welches man auf nassem Wege erhält. Wurde diese Substanz in einer Röhre geschmolzen, die an dem einen Ende verschlossen war, so schien sie sehr homogen, und nahm beim Erkalten eine krystallinische Textur an. Ich analysirte diese Substanz und fand 17,94 Schwefel. Ihre Zusammensetzung ist demnach:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $\overset{'''}{Sb}$ | Schwefel . . | 17,94 | 65,88 |
| | Antimon . . | 47,94 | |
| $\ddot{Sb}$ | Antimonoxyd . | 34,12 | 34,12 |
| | | | 100,00. |

Das Schwefelantimonoxyd, gebildet aus 1 At. Oxyd und 2 At. Schwefelmetall, ist zusammengesetzt aus:

| | |
|---|---|
| Schwefelantimon . . | 66,7 |
| Antimonoxyd . . . | 33,3 |
| | 100,0. |

Als ich die Röhre, in der der Versuch gemacht worden war, zerbrochen hatte, sah ich, dass das Schwefelantimon geschmolzen und an den Rändern ringsherum mit der geschmolzenen orangegelben Substanz eingefasst war; in dem vorderen Theile hatte sich eine grosse Menge des verflüchtigten Schwefelantimons condensirt.

Das Schwefelantimon zersetzt also den Wasserdampf mit ziemlicher Energie, es entbindet sich Schwefelwasserstoff, und bildet sich ein Oxy-Sulfuret $\ddot{Sb}\ \overset{'''}{Sb}_2$, welches sich in dem Maasse, als es sich bildet, verflüchtiget. Uebrigens bildet sich dieses Oxy-Sulfuret nur dann, wenn das Schwefelantimon in grossem Ueberschuss vorhanden ist, denn es zersetzt selbst den Wasserdampf bei der Rothglühhitze, und würde wahrscheinlich auf diese Weise vollständig in Oxyd übergehen.

*Schwefelarsenik.*

Das Schwefelarsenik verhält sich wie das Schwefelantimon, es zersetzt den Wasserdampf leicht bei der Rothglühhitze, und bildet gleichfalls unter diesen Umständen Oxy-Sulfurete, die aber immer mit einer grossen Menge überschüssigen Schwefelmetalls in Folge der grossen Flüchtigkeit dieses letztern gemengt sind.

*Schwefelzinn.*

Wurde einfach Schwefelzinn in einem Strome von Wasserdampf erhitzt, so zersetzte es sich sehr leicht unter einem sehr lebhaften Entbinden von Schwefelwasserstoff und Wasserstoffgas. Nach Verlauf von zwei Stunden hatte sich das Schwefelmetall vollständig in Zinnsäure umgewandelt.

*Schwefeltitan.*

Das Schwefeltitan verhielt sich genau wie das Einfachschwefelzinn, nur gab es erst bei einer höheren Temperatur in einer Porcellanröhre erhitzt, ebenfalls viel Wasserstoff. Dieses beträchtliche Entbinden von Wasserstoffgas brachte mich auf den Gedanken, dass das Schwefeltitan nicht der Titansäure entspräche, sondern wohl dem Titanoxyd. Indessen führte mich die Analyse, die ich mit diesem Schwefelmetalle anstellte, auf dieselbe Zusammensetzung, wie sie H. Rose angegeben hat. Das Wasserstoffgas rührt hier noch augenscheinlich von der Zersetzung des Schwefelwasserstoffgases durch die blosse Wärme her.

*Schwefelwolfram und Schwefelmolybdän.*

Das Schwefelwolfram und Schwefelmolybdän haben bei der Rothglühhitze nur eine sehr schwache Wirkung auf den Wasserdampf, bei einer höheren Temperatur zersetzen sie ihn leichter.

Von den Schwefelmetallen der Alkalien und denen der alkalischen Erden habe ich nur das Schwefelbaryum und Schwefelkalium dem Versuche unterworfen.

*Schwefelbaryum.*

8 Gr. gut krystallisirtes einfach Schwefelbaryum, wurden bis zu einem hohen Grade mitten in einem Strome von Wasserdampf in einer Porcellanröhre erhitzt; es enthand sich kein Schwefelwasserstoff, aber viel Wasserstoffgas. Nach Verlauf von sechs Stunden hatte das Entbinden noch nicht aufgehört; die aus der Röhre genommene Substanz wurde zerrieben, und dann einem zweiten Versuche unterworfen; nach Verlauf von vier Stunden hatte das Entbinden von Gas vollständig aufgehört. Das einfach Schwefelbaryum hatte sich in eine weisse, in Wasser unlösliche Substanz umgewandelt, welche beim Glühen an der Luft und nachherigem Zusatz von Salpetersäure

nicht mehr an Gewicht zunahm. Das Einfach-Schwefelbaryum wandelt sich also bei der Rothglühhitze mitten in einem Strome von Wasserdampf in schwefelsauren Baryt um. Dasselbe ist wahrscheinlich auch bei dem Schwefelstrontium und Schwefelcalcium der Fall.

*Schwefelkalium.*

Ich suchte mir Einfach-Schwefelkalium auf die gewöhnlich angegebene Weise zu bereiten, welche darin besteht, das schwefelsaure Kali in einer Glas- oder Porcellanröhre mitten in einem Strome von Wasserstoffgas bis zur Dunkelrothglühhitze zu erhitzen. Es ist sehr schwierig, auf diese Weise reines Schwefelmetall zu erhalten, denn da die Verbindung sehr leichtflüssig ist, so greift sie in dem Maasse als sie sich bildet, das Glas oder Porcellan an, und es entbindet sich eine grosse Menge Schwefelwasserstoff; setzt man die Operation längere Zeit fort, so verschwindet aller Schwefel, und sämmtliches Kali verbindet sich mit der Kieselerde der Röhre. Dieser Umstand hielt mich ab, zu untersuchen, wie das Schwefelkalium sich gegen Wasserdampf verhält; es ist indessen sehr wahrscheinlich, dass es sich in schwefelsaures Kali umwandeln würde, wenn man es in Gefässen erhitzte, die es nicht angreifen kann.

Stellt man das Vorhergehende zusammen, so kann man sich leicht von dem Rechenschaft geben, was geschieht, wenn man den Wasserdampf bei einer hohen Temperatur auf die Schwefelmetalle wirken lässt.

Die Schwefelmetalle der ersten Abtheilung verlieren unter diesen Umständen keinen Schwefel; sie zersetzen das Wasser, ihre beiden Elemente oxydiren sich und bilden ein neutrales schwefelsaures Salz.

Die Metalle der zweiten Abtheilung scheinen sich nur dann mit dem Schwefel verbinden zu können, wenn man sie in metallischem Zustande mit diesem Metalloid erhitzt; man muss indessen hiervon das Cerium und Mangan ausnehmen, welche sich mit dem Schwefel unter denselben Umständen verbinden, wie die Metalle der dritten Abtheilung. Ihre Schwefelmetalle verhalten sich gegen Wasserdampf auf dieselbe Weise, wie die Schwefelmetalle dieser letztern Metalle.

Die Schwefelmetalle der dritten und vierten Abtheilung zer-

setzen den Wasserdampf bei der Rothglühhitze mit Energie, und entbinden dabei Schwefelwasserstoffgas; es entbindet sich übrigens Wasserstoffgas, wenn das Metalloxydul selbst das Wasser zersetzen kann, und es bleibt Oxyd zurück, das sich bildet, wenn das Metall allein mitten in einem Strome von Wasserdampf erhitzt wird. Wenn das Schwefelmetall und das gebildete Oxyd beide flüchtig sind, so verbinden sie sich zusammen und bilden ein Oxy-Sulfuret (oxi-sulfure), wie diess bei dem Schwefelantimon der Fall ist.

Die Schwefelmetalle der fünften und sechsten Abtheilung zersetzen noch das Wasser bei der Rothglühhitze, allein schwächer als die der vorhergehenden Abtheilungen; und um eine vollständige Entschweflung zu bewerkstelligen, muss man beinahe Weissglühhitze anwenden. Es entbindet sich noch in diesem Falle Schwefelwasserstoff, und es bildet sich auch Oxyd, allein dieses letztere reagirt sogleich auf das nicht zersetzte Schwefelmetall, Metall wird frei, und eine neue Menge Schwefel geht als schweflige Säure fort. Diese Säure reagirt ihrerseits wieder auf den Schwefelwasserstoff, zersetzt ihn theilweise und bildet Schwefel und Wasser. Die Resultate des Versuchs sind also Metall, Schwefel, Wasser und unzersetzter Schwefelwasserstoff.

Was die Anwendung des Wasserdampfes in den metallurgischen Processen anlangt, um das Rösten der Schwefelmetalle damit zu bewerkstelligen, so beweisen meiner Meinung nach die angeführten Versuche hinlänglich, dass in dieser Hinsicht nichts zu erwarten ist. Die atmosphärische Luft ist ein weit energischer entschwefelndes Agens, wie man diess ohne grosse Mühe a priori voraussehen konnte.

---

## II.

## *Ueber die Probe von platinhaltenden Gold- und Silberlegirungen,*

von

F. X. Haindl,

Scheider bei der Münze in München.

Ich erhielt vor einiger Zeit platinhaltende Gold-Planschen

zum Probiren, und wurde dadurch veranlasst, mich mit dieser Art von Proben näher bekannt zu machen. Die Eigenthümlichkeit dieser Proben, so wie die Schwierigkeit, bei denselben Irrthümer zu vermeiden, und sie mit der Genauigkeit zu machen, welche von Münzproben verlangt wird, wenn man nicht mit dem dabei nothwendigen Verfahren genau bekannt ist, schien mir eine Veröffentlichung derselben, als eines nicht allgemein bekannten Gegenstandes einerseits für Probirer wünschenswerth zu machen, andrerseits aber glaubte ich, dass die Sache auch für solche, die mit dieser Art der Analyse nicht vertraut sind, wenigstens von wissenschaftlichem Interesse sein könnte.

Gegenwärtiger Aufsatz wird daher die Zusammenstellung aller über solche Proben gemachten und nöthigen Erfahrungen, und die Bestätigung derselben durch die von mir selbst gemachten Versuche enthalten.

Es ist bekannt, dass das Platin, als es anfing in den Handel zu kommen, zur Verfälschung des Goldes und Silbers benutzt wurde, weil es mit dem Golde die Eigenschaften theilt, durch das Blei bei dem Abtreiben nicht oxydirt, und von der Salpetersäure nicht aufgelöst zu werden, daher man hoffte, dass die Gegenwart des Platins den Probirern entgehen, und sie dasselbe als Gold angeben würden. Man legirte Platin mit Gold, um falsche Louisd'ors daraus zu machen, man schmolz es in kleinen Verhältnissen mit Silber zusammen, um göldisches Silber nachzuahmen; vorzüglich war es aber das göldische Silber, das man zu solchen Betrügereien zu benutzen suchte, weil man darauf rechnete, dass das Gold, welches bei dieser Art von Legirung grösstentheils in Pulverform zurückbleibt, das fein vertheilte Platin bedecken, und unerkennbar machen würde. Man kann denken, wie sehr diese Entdeckung das handeltreibende Publicum beunruhigen musste; allein es wurden bald die Mittel gefunden, um solche Verfälschungen leicht entdecken zu können.

Vauquelin hat zuerst in seinem Manuel de l'essayeur die Kennzeichen angegeben, wodurch die Gegenwart von Platin bei der Gold- und Silberprobe erkannt wird. D'Arcet, welcher einsah, dass diese Mittel zwar für die Sicherheit des Handels hinreichen, dass sie aber noch viel zu wünschen übrig liessen, weil diesen Proben die mathematische Genauigkeit der

Gold- und Silberproben fehlten, hat sich zuerst mit der Untersuchung solcher Legirungen beschäftiget, bei welchen das Platin nur mit Silber verbunden war, und das Verfahren ausgemittelt, wodurch der Gehalt dieser beiden Metalle in allen Verbindungsverhältnissen genau bestimmt werden kann *).

Chaudet endlich hat diese quantitativen Untersuchungen auch auf die Verbindungen des Platins mit Gold, Silber und Kupfer ausgedehnt, und durch eine Reihe der sorgfältigsten Versuche entdeckt, wie der Gehalt von dergleichen 4fachen Verbindungen genau gefunden werden kann **).

Die Ergebnisse der erwähnten Untersuchungen sind folgende Erfahrungen:

*Kennzeichen der Gegenwart von Platin in Gold und Silber.*

Eine platinhaltende Probe fordert eine viel grössere Hitze zum Abgehen als eine andere, selbst wenn der Platingehalt nur 20 millièmes beträgt; ohne die erforderliche Hitze wird das Korn nicht rund, sondern plattet sich aus, und wird an der Oberfläche rauh; im Augenblicke des Abgehens ist die Bewegung des Treibens viel langsamer, die Regenbogenfarben zeigen sich sehr schwach, das Korn zieht sich nicht ab, und erscheint nicht glänzend wie bei Gold- und Silberproben, sondern es bleibt matt und trübe, oder mit andern Worten — die Probe blickt nicht. Wenn auch die Probe mit der gehörigen Hitze abgegangen ist, so ist doch das Korn nie vollkommen rund, sondern hat meistens Vertiefungen, und seine Oberfläche ist mehr oder weniger krystallisirt, welche letztere Erscheinung unverkennbar bei solchen Proben ist, die neben dem Platin mehr Silber als Gold enthalten, am auffallendsten aber, wenn das Platin nur mit Silber in Verbindung ist. Ein anderes untrügliches Zeichen der Gegenwart von Platin ist die Färbung der Salpetersäure bei der Auflösung solcher Proben. Diese Färbung steigert sich nach Verhältniss des Platingehaltes vom Lichtgelb bis zum dunkelsten Braun. Hält die Legirung Gold, so ist die Färbung nur bis zu einem Gehalte von 10 millièmes Platin merklich, wenn aber das Platin mit Silber allein ver-

*) Annales de Chimie tome 89, p. 135.

**) Annales de Chimie et de Physique tome 2, p. 264.

bunden ist, so ist sie noch bei Einem millième unverkennba und bei 4 millièmes färbt sich die Säure schon nelkenbraun.

Diese Färbung rührt von der Auflösung des Platins in Sa petersäure her, ein Umstand, der aus dem Grunde merkwürd ist, weil das Platin für sich von dieser Säure nicht angegri fen wird. In Verbindung mit Gold und Silber aber wird nach Verhältniss entweder vollkommen oder zum Theil aufg löst; vollkommen, wenn es mit Gold verbunden ist, oder we es in Verbindung mit Silber allein, nicht über 5 millièmes vo Gehalte des Silbers beträgt; bei einem grösseren Gehalte die Auflösung nie vollkommen, sondern es bleibt stets unau gelöstes Platin zurück. Diese Angaben gründen sich auf vie Versuche, welche ich anstellte, um mich von dem Grade d Auflöslichkeit des Platins zu überzeugen. Ich führe davon n folgende an:

Ich legirte:

I.

| a. | b. |
|---|---|
| 50 Platin | 50 Platin |
| 100 Silber | 33 Gold *) |
| | 100 Silber **). |

Von a blieb nach der Behandlung mit Salpetersäure e Platin Rückstand von 37 millièmes; es waren daher 13 milli mes oder nahe ½ des erhaltenen Platins aufgelöst.

Von b erhielt ich ein Goldröllchen, das genau 33 mi wog, eben so viel als ich Gold dazu gewogen hatte; das Pl tin war daher vollkommen aufgelöst.

II.

| a. | b. |
|---|---|
| 10 Platin | 10 Platin |
| 100 Silber | 33 Gold |
| | 100 Silber. |

Von a blieb ein unaufgelöster Rückstand von 1½ mil von den 10 enthaltenen waren daher 8½ oder beinahe ⅚ d Platins aufgelöst.

*) Ich setzte zu den 100 Silber aus dem Grunde 33 Gold, u die Quart herzustellen, und eine sichere Probe zu erhalten.

**) Unter den Gewichtszahlen sind sowohl hier, als auch bei a len spätern Angaben millièmes des französischen Probirgewichts verstehen.

Von b erhielt ich das Gewicht des eingewogenen Goldes ohne Ueberschuss an Platin.

III.

50 Platin

950 Silber.

Das unaufgelöste Platin, das im äusserst fein vertheilten Zustande war, wog 2 millièmes; es hatten sich demnach $^{24}/_{25}$ des Platins aufgelöst.

IV.

4 Platin

996 Silber.

Die Säure war nelkenbraun gefärbt und es hatte sich alles Platin aufgelöst.

Diese Versuche gaben mir die Gewissheit, dass Platin wirklich in Verbindung mit Gold und Silber in Salpetersäure auflöslich ist, und zwar um so lösbarer, je mehr Silber vorhanden ist.

*Proben mit Legirungen von Platin und Silber.*

Da nach dem Vorhergehenden die Salpetersäure zur genauen Analyse solcher Legirungen nicht tauglich ist, so wählte d'Arcet dazu die Schwefelsäure, und erreichte damit auch vollkommen seinen Zweck. Er fand, dass man die sicherste Probe erhält, wenn zwei Theile Silber mit einem Theile Platin verbunden sind; denn bei diesem Verhältnisse löst die Schwefelsäure das Silber vollkommen auf, und das Platin wird nicht zertheilt, sondern bleibt in zusammenhängendem Zustande zurück. Beträgt das Silber mehr als das Doppelte vom Gewichte des Platins, so löst sich zwar auch alles Silber auf; allein das Platin zerfällt zu einem schwarzen sehr fein vertheilten Pulver, das sehr schwer zu sammeln ist, und sich an die Wände des Ausglühtiegelchens anlegt, wodurch die Genauigkeit der Probe sehr gefährdet wird. Sind weniger als zwei Theile Silber in der Legirung, so löst sich nicht alles Silber auf, und die Probe ist nicht richtig. Man sieht daraus, wie sich das Platin bei der Scheidung vom Silber wesentlich vom Golde unterscheidet, welches zur vollständigen Trennung vom Silber wenigstens mit drei Theilen desselben verbunden sein muss, während beim Platin 2 Theile hinreichen.

Das Verfahren bei diesen Proben ist folgendes: Hat man eine Legirung von Platin und Silber zu untersuchen, so ist es vor allem nöthig, eine vorläufige annähernde Probe über den Platingehalt zu machen. Schon die Wirkung der Feile, des Hammers, der Säuren, die specifische Schwere, die Art, wie die Probe auf der Capelle abgeht, am sichersten endlich eine Probe selbst, der man mehr Silber zusetzt, als jedenfalls nöthig wäre, sind Mittel zur Bestimmung des beiläufigen Gehaltes. Hält nach diesen vorhergegangenen Proben die Legirung mehr als einen Theil Platin gegen zwei Theile Silber, so setzt man so viel reines Silber zu, als nöthig ist, um dieses Verhältniss herzustellen; wenn aber im Gegentheile mehr als zwei Theile Silber gegen einen Theil Platin enthalten sind, so muss entweder reines Platin oder Gold zugesetzt werden. Dann treibt man ab und wiegt das Korn, wobei sich auch zeigt, ob, und wieviel Kupfer in der Legirung enthalten ist. Das erhaltene Korn wird so dünn als möglich gewalzt, ausgeglüht, und in einem Probirkolben langsam 10 Minuten lang mit chemisch reiner concentrirter Schwefelsäure gekocht; nachdem die Säure mit Vorsicht abgegossen worden, wird neue Säure aufgegeben und die Probe noch ein Mal 7 Minuten lang gekocht; dann süsst man die Probe mit Wasser aus, glüht und wiegt sie. Das gefundene Gewicht zeigt genau den Platingehalt, wenn kein Gold oder Platin zugesetzt worden war, denn in diesem Falle müsste natürlich dieses Gewicht von dem gefundenen abgezogen werden.

Ich habe mich durch synthetische Versuche überzeugt, dass man auf diese Art genau jeden Platingehalt bestimmen kann, wenn derselbe auch nur ein millième beträgt.

### *Proben mit Legirungen, welche Gold, Platin, Silber und Kupfer enthalten.*

Die genaue Gehaltsbestimmung solcher Legirungen verdanken wir, wie schon erwähnt, den sorgfältigen Versuchen des Herrn M. Chaudet, ehemals Probirer bei der Münze in Paris, welcher dadurch diesen Theil der Probirkunst vervollständigt, und durch die Sicherheit, welche er den Probirern bei der Behandlung von dergleichen Proben verschaffte, die sie

früher in Verlegenheit gesetzt hatten, sich ein grosses Verdienst erworben hat.

Zur Bestimmung des 4fachen Gehaltes sind drei Proben nöthig, nämlich eine auf Kupfer, eine auf Silber und eine dritte auf Gold und Platin.

A. Probe auf Kupfer.

Um den Kupfergehalt richtig bestimmen zu können, ist nur zu wissen nöthig, wie viel Blei zum Abtreiben genommen werden muss, und welcher Hitzgrad erforderlich ist, damit alles Kupfer entfernt wird. Die nöthigen Bleimengen sind nach dem Gehalte verschieden. Hält die Legirung 500 millièmes Kupfer und darüber, jedoch weniger als 200 millièmes Platin, so müssen 14 Theile Blei genommen werden. Hält die Legirung unter 500 millièmes Kupfer, aber ebenfalls unter 200 millièmes Platin, so sind nur 8 Theile Blei erforderlich. Steigt aber der Platingehalt über 200 millièmes, dann müssen ohne Rücksicht auf den Kupfergehalt, 30 Theile Blei zugesetzt, und das erhaltene Korn noch ein Mal mit dem Doppelten seines Gewichtes Blei abgetrieben werden, weil bei dem ersten Abtreiben nie alles Kupfer entfernt wird; das Platin widersetzt sich nämlich noch viel mehr als das Gold der Oxydation des Kupfers durch das Blei.

Die angegebenen Bleiverhältnisse sind auf den grösstmöglichen Hitzgrad des Probirofens berechnet, man muss deshalb die Proben ganz im Hintergrunde der Muffel abgehen lassen. Es wurde versucht, die Proben mit grösseren Mengen Blei bei geringerer Hitze, in der Mitte der Muffel abgehen zu lassen, allein es zeigte sich, dass die Proben sehr unzuverlässig waren, indem sie bald den richtigen Gehalt, bald einen bedeutenden Gewichtsüberschuss zeigten; es wurden aus diesem Grunde durch viele Versuche die Bleimengen ausgemittelt, mit welchen man bei der stärksten Hitze des Probirofens sicher den wahren Gehalt bekommt.

B. Probe auf Silber.

Wie schon erwähnt worden, hat d'Arcet durch seine Versuche über die Probe des platinhaltenden Silbers gefunden, dass die Schwefelsäure alles Silber auflöst, und der Gehalt des

Platins genau bestimmt werden kann, wenn dieser die Hälfte vom Gewichte des Silbers ausmacht. Chaudet nahm dieses Verhältniss auch als Anhaltspunct bei solchen Proben, die ausser Silber noch Gold hielten, fand aber zu seinem Erstaunen, dass bei diesem Verhältnisse, je nach der Menge des enthaltenen Goldes, mehr oder weniger Platin durch die Schwefelsäure aufgelöst wird. Als einzelnes Beispiel führe ich folgenden Versuch an:

Es wurde eine Legirung gemacht von:

| | |
|---|---|
| Kupfer . . . | 550 |
| Gold . . . . | 100 |
| Platin . . . | 100 |
| Silber . . . | 250 |
| | 1000. |

Nachdem die Probe abgetrieben war und den Gehalt von 450 richtig gezeigt hatte, wurde das Korn mit 150 Silber legirt, um das Silber auf das erforderliche Verhältniss von 2:1 gegen Platin und Gold zu bringen; das erhaltene Korn wurde dünn gewalzt, geglüht und zwei Mal mit concentrirter Schwefelsäure gekocht; das ausgeglühte Proberöllchen wog 194, das ist um 6 milliėmes weniger als das zur Probe gekommene Platin und Gold zusammen; eine zweite Probe wog 195, eine 3te 191, eine 4te 195 und endlich eine 5te 192, der Gewichtsabgang betrug also zwischen 5 und 9 milliėmes, und rührte, wie die sorgfältigsten Versuche nachwiesen, von aufgelöstem Platin her. Die Ursache der gefundenen Differenzen des Gewichts-Verlustes liegt ohne Zweifel darin, dass die Proben vor der Behandlung mit Säuren mehr oder weniger dünn gewalzt, oder dass sie stärker oder schwächer geglüht worden waren *).

Nach diesen Erfahrungen war es daher die Aufgabe, dasjenige Silberverhältniss zu suchen, bei welchem die Schwefelsäure kein Platin und doch alles Silber auflöst. Viele darüber gemachte synthetische Versuche ergaben folgende Resultate:

Beträgt das Gold das gleiche Gewicht des Platins und noch darüber, so darf das Silber nicht mehr als 1¼ vom Gewichte des Goldes und Platins zusammen, betragen; ist aber weniger Gold als Platin enthalten, und auch nur der zehnte

*) Ich machte 4 Proben von derselben Legirung und fand den Gewichtsverlust zu 4, 3, 6 und wieder 4 milliėmes.

Theil davon, so ist $1\frac{1}{2}$ Silber gegen Platin und Gold nöthig. Bei einem geringeren Goldgehalte als $\frac{1}{10}$ des Platins löst sich kein Platin mehr auf, und es tritt das bei platinhaltendem Silber erforderliche Verhältniss von 2:1 wieder ein. Um diese Verhältnisse in einer Legirung herzustellen, wenn sie sich nicht zufällig in derselben schon finden, wird entweder Silber oder Gold zugesetzt. Hielte z. B. eine Legirung:

100 Gold
100 Platin
200 Silber,

so müssten in diesem Falle, um das Silber in das nöthige Verhältniss von $1\frac{1}{4}$ gegen Gold und Platin zu bringen, 50 Silber zugesetzt werden. Enthielte aber die Legirung:

20 Gold
200 Platin
580 Silber,

so müssten, weil hier das Silber $1\frac{1}{2}$ gegen Gold und Platin betragen soll, 170 reines Gold zugesetzt werden.

Das Gewicht des zugesetzten Goldes muss bei der Gehaltsbestimmung in Abzug gebracht werden.

### C. Probe auf Gold und Platin.

Nachdem der Gehalt an Kupfer und Silber bestimmt worden ist, bleibt noch übrig, auch das Gold und Platin zu bestimmen. Zu diesem Zwecke treibt man eine neue Probe ab, wiegt dazu so viel Gold, dass es mit dem schon enthaltenen 900 milliėmes ausmacht, dann 3 Theile reines Silber oder 2,700 mill., ebenfalls mit Einrechnung des schon enthaltenen Silbers, lässt es mit einem Gramme Blei abgehen, walzt das erhaltene Korn sehr dünn, glüht es, windet es spiralförmig zusammen, und behandelt es zuerst mit Salpetersäure von 22° Baumé 20 Minuten lang, dann 10 Minuten lang mit Säure von 32° *), giesst die Probe mit Wasser aus, glüht das Röllchen und wiegt es. Das gefundene Gewicht sollte nun den reinen Goldgehalt anzeigen; allein es ereignet sich nur zufällig und äusserst selten der Fall, dass sich gleich bei der ersten Behandlung mit

*) Chaudet giebt an, die Probe nur ein Mal mit Säure von 22° zu behandeln, allein ich habe gefunden, dass es sicherer ist, auch noch Säure von 32° anzuwenden.

Salpetersäure alles Platin auflöst; deswegen muss man das erhaltene Goldröllchen wieder mit 3 Theilen Silber quartiren, mit Salpetersäure behandeln wie das erste Mal, und diese Operation so oft wiederholen, bis sich kein Gewichtsverlust mehr zeigt, und die letzten zwei Proben im Gewichte vollkommen übereinstimmend sind. Nachstehende Beispiele möchten die Sache näher erklären.

Von zwei platinhaltenden Goldplanschen, worüber ich Proben gemacht habe, hielt die eine 798,5 Gold und 111 Platin. Bei der Probe auf Gold wog das erhaltene Goldröllchen:

| | | |
|---|---|---|
| nach der 1sten Quartirung | | 814 |
| nach der 2ten | - | 807,5 |
| nach der 3ten | - | 798,5 |
| nach der 4ten | - | 798,5. |

Letzterer Gehalt wurde als der richtige angenommen, weil die Wiederholung des nämlichen Gehaltes den Beweis lieferte, dass alles Platin aufgelöst war.

Die zweite Plansche hielt 929 Gold und 19 Platin; die Probe auf Gold wog:

| | | |
|---|---|---|
| nach der 1sten Quartirung | | 936 |
| nach der 2ten | - | 929 |
| nach der 3ten | - | 929. |

Im äussersten Falle wiederholt sich der Gehalt erst bei der fünften Probe, in der Regel nach der 3ten und 4ten.

Hat man auf diese Weise den Goldgehalt, und vorher durch die Probe auf Silber den Silbergehalt gefunden, so ergiebt sich dadurch der Platingehalt von selbst. Hätte nämlich nach der Probe auf Silber das Gold in Verbindung mit dem Platin 450, und nach der Probe auf Gold das erhaltene reine Gold 300 gewogen, so wäre der Platingehalt 150.

Es bleibt nun nur noch übrig, im Kurzem das Verfahren anzugeben, das am zweckmässigsten sein möchte, wenn man platinhaltende Legirungen probiren will, deren Gehalt man nicht kennt.

Man macht vor allem eine Probe, sowohl auf Kupfer, als auch auf Silber, Platin und Gold, bei welchen letzteren man mehr Silber zusetzt, als nach den angegebenen Vorschriften je nöthig wäre. Diese Probe liefert die nöthigen Anhaltspunct um die Probe auf den genauen Gehalt gehörig beschicken u

behandeln zu können. Hierauf wiegt man 2 Proben ein, und treibt sie, wie es eben erforderlich ist, mit 8, 14 oder 30 Theilen Blei bei heissem Ofen ganz im Hintergrunde der Muffel ab. Sind 30 Theile Blei nöthig gewesen, so wiederholt man das Abtreiben mit 2 Theilen Blei. Das eine Korn verwendet man zur Probe auf Silber, legirt es, wie es nöthig ist, mit Silber oder Gold, und behandelt die Probe mit Schwefelsäure. Das zweite Korn dient zur Probe auf Gold, es wird daher mit dem nöthigen Gold und Silber beschickt, und mit Salpetersäure behandelt. Die näheren dabei nöthigen Manipulationen habe ich zum Theil schon angegeben, zum Theil sind dieselben jedem Probirer bekannt. —

## III.

## *Ueber die Anwendung des Stahles und die Art ihn zu bearbeiten.*

(Aus Annales des Mines, troisième série, Tome X, IV livraison de 1836. S. 67.)

giebt Werke, die bei ihrem Verfasser ein Zusammentreffen von Eigenschaften voraussetzen, deren Vereinigung bis jetzt nur allzu selten gewesen ist, und die nur von einem Manne unternommen werden können, der eben sowohl in den physischen und chemischen Wissenschaften bewandert, als mit den Verfahrungsarten der Künste vertraut ist. Die Gelehrten, vermöge der Natur ihrer Kenntnisse und vermöge der beständigen Richtung ihrer Untersuchungen so vorzüglich geeignet, die Wirkungen auf ihre Ursachen zurückzuführen, haben selten die Gelegenheit und noch seltener die Neigung, diese Verfahrungsarten in ihren kleinlichsten Details zu studiren und in den Werkstätten die Erfahrungen selbst zu wiederholen, die daselbst täglich gemacht werden. Ihre Entfremdung von diesem Orten der Beobachtung gestattet ihnen nicht, diese dem Anscheine nach unregelmässigen Erscheinungen selbst zu beobachten, die nur zufällig und dann und wann erfolgen, die aber, gehörig beurtheilt, das Princip zu einem neuen Zweige von Kenntnissen in sich enthalten können. Selten haben auch die Gelehrten die Geduld, aus der unermesslichen Masse praktischer Beobachtungen, welche die Handwerker gemacht

haben, zu schöpfen und unter einer Menge den Fundamentalgesetzen der Wissenschaft dem Anscheine nach entgegengesetzter Behauptungen die genauen Thatsachen von denjenigen zu unterscheiden, die nicht richtig beobachtet worden sind. Und doch beruht grossentheils auf der Beobachtung solcher Thatsachen der Fortschritt der Wissenschaft, die heutiges Tages in so vieler Hinsicht ohnmächtig ist, darum weil sie unvollständig ist.

Diese Betrachtungen sind besonders auf die Künste anwendbar, welche die Anwendung und Bearbeitung des Stahles zum Gegenstand haben, denn es giebt keine Substanz, deren physische und chemische Eigenschaften mehr Eigenthümlichkeiten darbieten. Wenn auch die chemische Natur des Stahles seit langer Zeit ziemlich bekannt zu sein scheint, und die neueste Entdeckung der Gesetze des Isomerismus bereits einiges Licht auf die charakteristischen Erscheinungen des Härtens und Anlassens wirft, so muss man doch gestehen, dass alle die Umstände, welche diese letztere Erscheinung begleiten, noch bei weitem nicht gehörig gewürdigt worden sind.

Wir sehen zum Beispiel, dass es den meisten Künstlern unmöglich ist, unter dem Anscheine nach gleichen Umständen, gewisse Resultate des Verstählens und des Härtens hervorzubringen, die an einigen Orten täglich erhalten werden. Daher ist diese Gleichheit nicht vollständig. Der Grund davon ist, dass bei den, diese so geschätzten Producte liefernden, Manipulationen Nuancen Statt finden, die für den jetzigen wissenschaftlichen Gesichtspunct unmerklich, die aber gewissen Fabricanten völlig bekannt sind, oder welche die Arbeiter, bei den Umständen, unter denen sie arbeiten, beständig, vermöge einer Art Instinct und ohne sich dessen bewusst zu sein, hervorbringen. Man kann also der wirklichen Sachlage nach behaupten, dass bei der Stahlbereitung die Praxis der Theorie bei weitem vorgeschritten sei.

Ohne Zweifel wird eine der wissenschaftlichen Entdeckungen, die jeden Tag unserer Epoche der Fortschritte bezeichnen, so viele heut zu Tage noch dunkle Thatsachen plötzlich aufklären. Indessen ist es wahrscheinlicher, dass diese Aufklärung nur aus der tiefen Untersuchung der Thatsachen selbst entspringen kann. Kurz bei einem Gegenstande der Untersuchung,

r auf der gehörigen Beurtheilung vieler so feinen Nuancen ruht, scheint der plötzliche Erfolg vielmehr dem mit den gemeinen Resultaten der Wissenschaften vertrauten Praktiker, dem Gelehrten vorbehalten zu sein, der sich an das Studium r Thatsachen machen würde.

Die Lecture eines von Hrn. H. Damemme herausgegebenen erkes: Essai practique sur l'emploi de l'acier et la manière le travailler par H. Damemme 1 vol. 8. Paris, leitete auf se Betrachtungen. Indem der Verfasser darin alle durch Praxis der Werkstätte dargethane Thatsachen sammelte, d vornehmlich die aus seiner langen Praxis hervorgegangenen atsachen darin niederlegte, hat er den Weg eingeschlagen, elcher dem Stande der Sache nach am meisten zu den Fortbritten der Wissenschaft und Kunst beitragen muss.

Der praktische Versuch über die Anwendung des Stahles ; ein vollständiges Werk darüber, weil es nach einander 9 Capiteln von der Bereitung und der Natur der verschienen Stahlsorten, dem Schmieden, dem Anlassen nach dem hmieden, dem Härten, dem Anlassen nach dem Härten, den ahlproben, dem Einsetzen und dem Widerstande des Stahles ndelt. Die zwei vornehmsten Operationen der Stahlbereitung, s Härten und Anlassen nach dem Härten, sind besonders genstand der Untersuchungen des Verfassers gewesen. Diese iden Capitel, welche zahlreiche aus den Untersuchungen des errn H. Damemme hervorgegangene Erfahrungen enthalten, apfehlen sich von selbst der Aufmerksamkeit der Gelehrten, d sind gänzlich über das Urtheil erhaben, welches ein Kriker darüber fällen könnte, der von der Praxis nur eine allmeine Kenntniss hat. Wenn mehrere Schlüsse, auf die der erfasser geleitet wurde, gewissen heut zu Tage angenomenen Principien entgegen zu sein scheinen, so muss man sich innern, dass diese Principien keine ausschliessliche Autorität aben können, weil sie zur Erklärung der bekannten Erscheingen unzureichend sind. Uebrigens sollte man bei einer so hwierigen Materie mit Aufmerksamkeit die Theorien betrachn, die beim ersten Anblicke unvollständig oder ungenau zu in scheinen, wenn sie von einem Praktiker herrühren, der r nach einer langen und bis in die kleinsten Details eingenden Beobachtung der Thatsachen darauf gebracht worden ist.

Der folgende Auszug des Werkes des Herrn H. Damem wird hoffentlich eine Idee von der praktischen Nützlichkeit ben, die darin beständig mit dem wissenschaftlichen Inter verbunden ist.

*Von der Prüfung der Stahlarten.*

Die Kenntniss der Stahlsorten erfordert Uebung; der Ha werker, dem seine Kunst am Herzen liegt, kann sich ni genug damit beschäftigen. Nur zu oft sieht man Handwer die den Stahl, den sie kaufen, eben so wenig kennen, der Kaufmann, von dem sie ihn kaufen, und seine Qua nach dem Preise beurtheilen. So nehmen sie auch oft mit mässigen Stahl für guten. Es würde daher von grosser Wi tigkeit für sie sein, gewisse Grundregeln zu haben, nach nen sie denselben versuchen könnten. Solche Grundreg werden wir uns bemühen aufzustellen.

Einen Stahl probiren, heisst seine Qualität in Vergleich mit der eines andern untersuchen. Um diesen Unterschied ri tig zu beurtheilen, muss man ihn den Operationen unterwer die er zu erleiden hat, und diese sind dass Schmieden, Härten, das Anlassen nach dem Härten und das Poliren. Hülfe dieser Operationen ist man im Stande zu beurtheil 1) ob ein Stahl sich leicht schmieden lasse; 2) ob er spr oder geschmeidig bei der Wärme oder bei der Kälte sei; 3) er fähig sei, durch das Härten eine grosse Härte anzunehm 4) ob diese Härte gleichmässig sei; 5) ob er in seinem Bru ein regelmässiges oder blätteriges Korn darbiete; 6) ob durch das Anlassen nach dem Härten Elasticität, Federkr erhalte, was man unter Körper des Stahles versteht; 7) ob nach erfolgter Politur ein reines, schattirtes oder faseri Aussehen hat. Das sind die vornehmsten Fragen, die m darüber aufwerfen kann. Wir wollen es versuchen, dieselb zu beantworten.

*Erste Frage: Ob der Stahl leicht sich schmieden lasse.*

Man kann über diese Eigenschaft des Stahles urtheile wenn man eine Stahlstange mit dem einen Ende ins Feu legt; man erhitzt das Metall, bis es geschweisst werden kan nachher schmiedet man es. Bietet es bei dieser Operation e reines Aussehen, ohne Ritzen und Risse, dar, so kann ma

erzeugt sein, dass dieser Stahl sich schweissen lässt. Man iss, dass er dem oder jenem Grade des Feuers widersteht

Wird feiner Stahl unbedeckt ins Feuer gebracht, so vernnt er, wenn die Hitze zureichend ist, um ihn zu schweis; man sagt alsdann, dass dieser Stahl trocken sei; das uer verzehrt ihn äusserlich, zersetzt ihn, wenn man nicht r aufmerksam darauf ist, den Grad des Feuers in seine walt zu bekommen; es legen sich Schlacken an, und hinn oft ihn zu schweissen. Um diesen Fehler zu vermeiden, gt man ihn mit klein gemachter Thonerde, feinem Sande r zerstossenem Sandsteine zu bestreuen, was die Operation ichtert. Wenn der Stahl, nachdem er einer schweissenden irme unterworfen worden war, gut gehämmert wurde, und n findet nach der Operation seine Oberfläche voll von Ris, so schmiedet sich dieser Stahl schwer, und er erfordert niger Wärme. Ist es ein gemeiner Stahl (Rohstahl, Schmelzhl, künstlicher Damast), so ist er für die Wärme allzu spröde, l muss verworfen werden.

Hat man mit der Feile die Risse, welche dieser Stahl bietet, weggenommen, und ihn von Neuem erwärmt, so gt er nichts, wenn er beim Biegen noch immer an der äusn Krümmung zerreisst; er ist alsdann zu spröde für die irme. Die Klinge, die man daraus machen würde, hätte ne Schärfe zum Schnitte. Gewöhnlich sagen die Handwerker, s ein solcher Stahl keinen Körper habe.

Ein leicht zu verarbeitender Stahl von guter Qualität kann se ungünstigen Anzeichen darbieten, wenn man ihn allzu ir erhitzt hat. Das Uebermaass der Wärme ist dem Stahle llig zuwider; es verändert seine Natur und bringt ihn auf nen ursprünglichen Zustand als Eisen zurück.

Man darf jedoch nicht, weil ein Stahl plötzlich unter dem mmer zerbricht, ein ungünstiges Urtheil über ihn fällen. Je iner die Stahlsorten sind, desto weniger lassen sie sich umegen, desto eher zerbrechen sie in der Kälte; ihr Gewebe t feiner, da die Eisentheile, welche die Grundlage derselben machen, durch die Anwesenheit der eingeführten Flüssigit getrennt, sich unter einander mit weniger Oberfläche beiren, und weniger adhäriren. Obgleich diese Stahlsorten Allgemeinen der Gewalt mehr wiederstehen (siehe die Ta-

bellen über den Wiederstand der Stahlsorten), so sind ihre durch einen feinen und zarten Körper vereinigten Molecüle weniger im Stande dem Drucke, dem Schlage des Hammers zu widerstehen. Es giebt jedoch gemeine Stahlsorten, die auch in der Kälte leicht zerbrechen; fast alle gewöhnliche Stahlsorten, die in der Wärme spröde sind, haben diese Eigenschaft auch in der Kälte, wie es auch solche giebt, die in der Wärme geschmeidig und sehr spröde in der Kälte sind.

Wenn ein Stahl in der Schmiede erhitzt worden ist, so wird ein guter Schmied ihm beinahe das Korn geben, das er ursprünglich gehabt hatte. Wird aber dieser Stahl die nämliche Qualität haben? Nein, man muss sich nicht täuschen lassen, da die Feinheit des Stahles nicht immer eine Probe seiner Qualität ist. Wir haben gemeine Stahlsorten, die, wenn man sie mit Sorgfalt bearbeitet, oft bis zum Verwechseln ein eben so feines Korn darbieten, als guter Cementstahl, ohne jedoch seine Güte zu besitzen. Wir haben noch den Rosenstahl und den von Souppes, die, obgleich sehr gemein, bei einer zur rechten Zeit vorgenommenen Härtung auch ein sehr feines Korn darbieten. Es gehört das Auge eines äusserst erfahrenen Künstlers dazu, um diese Stahlsorten nach der Ordnung des Kornes, das jede derselben darbietet, zu unterscheiden, wenn sie bei der ihnen angemessenen Farbe gehärtet worden sind; oft noch irrt er sich hierin.

*Zweite Frage: Ob der Stahl in der Wärme oder in der Kälte geschmeidig sei.*

Wenn man einen mit Vortheil einer schweissenden Hitze unterworfenen Stahl schmiedet, und man fährt fort ihn zu schmieden, um daraus ein mehr oder weniger breites Band zu verfertigen, ohne ihn von Neuem zu erhitzen, und man dehnt ihn unter dem Hammer aus, ohne dass er an den Rändern zerspringt, so ist diess ein geschmeidiger Stahl. Hat man diesen Stahl auf solche Weise geschmiedet, lässt ihn dunkelroth oder braunroth glühen, und man kann ihn nach erfolgtem Eintauchen in Wasser nach verschiedenen Seiten biegen oder ihn kalt hämmern, ohne dass er zerspringt oder an den Rändern einreisst, so kann man ebenfalls überzeugt sein, dass diess ein geschmeidiger Stahl sei. Die feinen und guten, mit Sorgfalt geschmiedeten, Stahlsorten

haben diese Eigenschaft; endlich sind die mit Geschicklichkeit bereiteten guten Stahlsorten desto geschmeidiger, je feiner sie sind.

Es giebt Stahlsorten, die, während man sie schmiedet oder, um sie zu schweissen, erhitzt, eine zuverlässige Probe von ihrer schlechten Qualität gewähren. Sie blähen sich in der Hitze auf, sie werden blasig, es reissen sich Funken davon los, die mitten in der Flamme funkelnd aufsteigen, was ein deutlich wahrnehmbares Geräusch verursacht, und einen angenehmen Anblick darbietet. Eine Stahlsorte, welche dergestalt blasig wird, geht bei den ersten Hammerschlägen in Stücke; sie muss verworfen werden.

Diese Art des Versuches, die Schweisshitze, passt nicht für alle Stahlsorten ohne Unterschied; der Cementstahl kann ihr kaum widerstehen; er schweisst sehr schwer bei mässiger Hitze (à chaude portée). Man kann ihn nur mit Mühe allein schweissen, wenn er auf sich selbst zurückgebogen wird, wofern er nicht gut gedeckt worden ist. Man schweisst selbst das Ende einer Stange von diesem Stahl nur mit Schwierigkeit, welcher brüchig sein würde. Die feinen Stahlsorten Steyermarks, Schwedens, die englischen Cementstahlsorten, solche wie Brennstahl und Sporenstahl, die französischen Cementstahlsorten sind im Allgemeinen empfindlich gegen das Feuer.

Der Gussstahl erfordert noch grössere Behutsamkeit, man kann ihn nicht demselben Hitzgrade aussetzen, welchen die vorhergehenden Stahlsorten leicht ertragen, er verbrennt darin völlig. Wenn er aus dem Feuer herauskommt, so springt er von selbst bei Gegenwart der Luft auf, wenn man ihn so weit erhitzt hat, dass man ihn wie gemeinen Stahl schweisst, so zerfällt er in Klümpchen, wenn er aus dem Feuer herauskommt, und zerspringt gänzlich bei den ersten Hammerschlägen. Hat man im Gegentheil den rechten Hitzgrad angewendet, und den Stahl blos bis zum Hellroth erhitzt, so schmiedet man ihn mit Leichtigkeit, kann ihn sogar fast ganz, ohne dass er zerbricht, unter dem Hammer strecken. Je mehr man fortfährt ihn zu schmieden, desto mehr muss man die Wärme vermindern; alsdann ist dieser Stahl geschmeidig, biegsam und nachgiebig unter dem Hammer und kann eben sowohl wie die andern Stahlsorten auf alle Formen gebracht werden, die man

ihm geben will; er wiedersteht nur insofern, als er allzu sehr erhitzt worden ist.

*Dritte Frage: Ob der Stahl für eine grosse Härte vermittelst des Härtens empfänglich,*

*Vierte Frage: Ob diese Härte gleichförmig sei.*

Um diese Eigenschaft zu beurtheilen, schmiedet man eine Stahlstange an einem Ende, und wenn man sie von 5 bis 6 Zoll gestreckt hat, so macht man aller sechs Linien Einschnitte bis auf den vierten Theil ihrer Dicke, man bezeichnet jedes der durch die Schnitte gebildeten Stücke mit einem kalten Meissel, oder einem Stichel. Man macht eine hinlängliche Menge von Puncten, um die Folge der Stücke anzuzeigen, bringt nachher den Stahl an demselben Ende ins Feuer, wobei man Sorge trägt, ihn so weit hinauf wie das vorige Mal zu erhitzen, bis er an dem Ende die Safranfarbe annimmt, jedoch mässigt man die Hitze nach dem Ende zu, das nicht geschmiedet wurde. Wenn man ihn in diesem Zustande ins Wasser taucht, so wird er nach und nach die verschiedenen Grade der Härte annehmen deren er fähig ist. Man untersuche ihn alsdann entweder mit der Feile oder mit einem Zahnmeissel; man kann ihn, wenn man will, mit einem Feuerstein ritzen. Diese Versuche werden in den Stand setzen zu urtheilen, ob die Härte gleichförmig, ob er eisenhaltig oder gesund sei, je nachdem man Theile findet oder nicht, die sich feilen lassen, oder in die man mit dem Zahnmeissel einhauen kann.

*Fünfte Frage: Ob das Korn des Stahls krystallisirt oder blättrig erschien.*

Hat man gefunden, bei welchem Puncte der zu prüfende Stahl die grösste Härte darbietet, so fasse man ihn in einen Schraubenstock, so dass man nur eins von den durch die Schnitte gebildeten Stücken über das Gebiss herausstehen lässt. Man zerbreche dieses Stück mit einem Hammerschlage, ebenso auch die andern. Alsdann stelle man sie aufrecht vor sich und nach ihrer Nummer, so dass das Korn des Stahles oben ist. Ihre Brüche werden alsdann eine Folge von mehr oder weniger verschiedenem Korne darbieten; dieses Korn erscheint mehr oder weniger grob, je nach dem grössern oder geringern Grade von Hitze, den der Stahl erhalten hat, oder je nach seiner Natu Es wird um so viel grösser sein, je heisser der

Stahl gehärtet worden ist, wie es auch um so viel gröber sein wird, je feiner der Stahl ist, wenn die Temperatur des Härtens so ist, wie sie für den gemeinen Stahl passt. Das Korn des Stahles wird dagegen desto feiner sein, je besser der Stahl ist, wenn der Hitzgrad nicht zu hoch war; denn je feiner der Stahl ist, desto weniger erfordert er Hitze.

Man kann sich des eben erwähnten Mittels bei allen Stahlsorten ohne Unterschied bedienen; das folgende passt aber blos für solche Stahlsorten, die sich leicht schweissen lassen; wir haben es dem unsterblichen Réaumur zu verdanken. Es besteht darin, dass man das Ende einer Stahlstange an eine eben so breite und halb so dicke Eisenstange schweisst. Sind diese beiden Stangen an ihren Enden in einer Länge von 5 bis 6 Zoll an einander geschweisst, so spaltet man das Eisen in der Mitte seiner Breite, seiner ganzen Länge nach, so weit es geschweisst worden ist, und seiner ganzen Dicke nach bis zum Stahle. Nachher erhitzt man diese neue Stange, um sie zu härten. Ist diess geschehen, so lässt man sie am Feuer trocknen, legt sie auf den Amboss, eine der Seiten des Eisens auf eine andere Eisenstange gestützt, so dass sie nicht senkrecht steht, und schlage in der Mitte ihrer Breite darauf, um den Stahl seiner Länge nach zu zerbrechen; oder man fasse die neue Stange in das Gebiss eines Schraubenstockes, so dass der Schnitt sich mit demselben in horizontaler Lage befindet. Man schlage an den Theil, der über den Schraubenstock hinausgeht, oder man zerbreche den Stahl seiner Länge nach. Man übersieht dann mit einem Blicke alle Reihen des Kornes, die dieser Stahl darbietet. Durch dieses Mittel hat man den dreifachen Vortheil, dass man 1) erkennt, ob sich dieser Stahl leicht schweissen lasse, 2) seine Härte prüfen, 3) sein Korn mit dem eines andern Stahles leicht vergleichen kann. „Ziemlich allgemein ist die Reihe des feinen Kornes bei den feinen Stahlsorten doppelt so gross, als die andern Reihen des Kornes von dem nämlichen Stahl; sie ist folglich ausgedehnter, länger, als es diese nämliche Reihe des Kornes bei den gemeinen Stahlsorten ist.“ (Réaumur, S. 270, 272.)

Es giebt noch eine andere Art von Probe, wodurch der Handwerker auch in den Stand gesetzt wird, über die Natur seines Stahls zu urtheilen. Eine an dem Ende geschweisste

Stahlstange streckt man in einer Länge von 5 bis 6 Zoll zu einer Breite von 8 bis 10 Linien aus. Auf der einen Seite lässt man sie dicker als auf der andern, so dass sie die Gestalt einer Messerklinge erhält. Wenn man diesen Theil des Stahles gehärtet hat, so zerbricht man ihn an der dünneren Seite, indem man durch Hammerschläge auf die Ränder des halbgeöffneten Schraubenstocks in den gehärteten Theil seiner ganzen Länge nach Lücken macht. Man übersieht dadurch mit einem Blicke alle Arten des Kornes, welche der Stahl bei dem Härten nach den verschiedenen Hitzgraden, die er erhält, annehmen kann; wie man auch leicht sieht, ob er sich leicht schweissen lasse, und die Härte erkennt, welche er durch das Härten erlangt. Obgleich vermittelst des Härtens bei dieser Art von Versuch das Korn wie in den beiden oben erwähnten Fällen nach Verhältniss des Hitzgrades verschieden ist, so ist es doch nicht eben so empfindlich, da der Stahl dünner war, so sieht man es schwerer; die andere Art des Versuches ist daher vorzuziehen.

Es ist gewiss, dass der Stahl nach Verhältniss des höhern oder niedern Grades von Hitze, dem er unterworfen wird, ein verschiedenes Korn annimmt, und dass das Korn des Stahles in einem einzigen Bruche oft ein zweideutiges und trügerisches Zeichen ist; guter Stahl kann daher von dem für schlecht befunden werden, der keine Geschicklichkeit besitzt ihn zu gebrauchen. Wenn man aber eine der Proben anwendet, die vorher beschrieben worden sind, und man giebt dem Stahl bei der Verarbeitung einen Hitzgrad, der geeignet ist, ihm die Reihe des feinen Kornes annehmen zu lassen, so wird man den Fehler, den man hätte begehen können, immer verbessern.

Nicht gehärteter Stahl bietet oft in seinem Bruche Fasern, Eisenadern, längliche Blätter, in dem einen Theile seines Bruches gröberes Korn, als in dem andern dar. Diess zeigt einen eisenhaltigen Stahl an, der zu Schneideinstrumenten nicht passt. Diese Blätter und Fasern sind oft sichtbarer bei dem nicht gehärteten, als bei dem gehärteten Stahle, weil sie bei dem letztern sich mit dem Korne des Stahles vermischen. Wenn sie selbst mehr oder weniger aus Stahl bestehen, so nehmen sie mehr oder weniger Korn, so wie auch mehr oder weniger Härte an; alsdann kann der Künstler, nur mit Schwierigkeit

es erkennen. Um diese Blätter in dem nicht gehärteten Stahle sichtbarer zu machen, so schneide oder haue man in eine der Seiten der Stange hinein; alsdann stelle man den Stahl nicht senkrecht auf den Amboss, und schlage mit dem Hammer auf die dem angebrachten Einschnitt entgegengesetzte Seite, und man erhält das ganze Korn, das dieser Stahl darbieten kann. Will man im Gegentheil die Stahlstange auf der Fläche zerbrechen, so geschieht es oft, dass sie sich biegt, man biegt sie dann zurück, biegt sie wieder auf die entgegengesetzte Seite, was oft zwei bis drei Mal wiederholt wird. Der Stahl bietet alsdann in seinem Bruche nur noch Gewebe von Blättern, zusammenstossenden Fasern dar, die nicht eben sehr in Stand setzen, ein Urtheil über ihn zu fällen, was im andern Falle, wenn man ihn auf der Fläche oder der Seite zerbricht, nicht geschieht. Der Stahl, welcher auf diese Weise zerbrochen worden ist, bietet oft in seinem Bruche die Gestalt eines Rehfusses dar. Viele Künstler und selbst Kaufleute nehmen dieses Zeichen als einen Beweis von der Güte des Stahles an. Zwar bietet ein schlechter Stahl dieses sehr deutlich ausgesprochene Kennzeichen nicht dar; indessen würde man sich sehr irren, wollte man beim Urtheile über die Qualität einer Stahlsorte sich auf diesen Bruch stützen. Wir haben sehr gemeine, trockne, in ihrer Anwendung sehr undankbare Stahlsorten, die diesen deutlich ausgesprochenen Charakter an sich tragen; wie es auch wohl vorkommt, dass ein sehr guter Stahl ihn nur unvollkommen darbietet. Diese Art von Bruch hängt von dem Willen desjenigen ab, der die Stahlstange zerbricht, wenn er das kennt, wodurch er bewirkt wird. Hat man einen kleinen Einschnitt in eine Stahlstange gemacht, setzt sie nicht senkrecht auf einen Amboss und schlägt von der dem Einschnitte entgegengesetzten Seite, so beschreibt der Bruch eine mehr oder weniger lange Curve, je nachdem der Theil, wohin geschlagen wurde, mehr oder weniger vom Schnitte entfernt ist, und nachdem der Hammerschlag mehr oder weniger trocken, mehr oder weniger heftig war.

Es ist eine üble Gewohnheit den Stahl zu härten, ohne ihn geschmiedet zu haben. Die Molecüle des Stahles nehmen nicht die nämliche Stelle ein, die ihnen der Hammer gegeben haben würde. Es verhält sich eben so, wenn man den Stahl

allzu sehr erhitzt und ihn nachher erkalten oder auf den Grad von Hitze kommen lässt, der für das Härten passend ist. Die Theile des Stahles nehmen nicht die nämliche Stelle wieder ein, die ihnen das Feuer bei diesem Grade der Temperatur giebt. Ohne Zweifel findet bei dem Stahle bei diesem Hitzgrade ein Zusammentreten der Theilchen Statt, eine gewisse Schmelzung einiger Antheile oder eine innige Durchdringung seiner Theile mit den Eisentheilen, welche die Grundlage desselben ausmachen. Endlich bietet der Stahl bei diesem Hitzgrade nach dem Härten ein regelmässiges, feines und ganz gleichförmiges Korn dar; während, wenn man ihn zu sehr erhitzt hat, ob man gleich ihn zu einer niedrigen Temperatur herabsinken liess, sich seine Poren erweiterten, seine Grundstoffe sich nach der Oberfläche hinzogen, jede der Molecüle derselben beraubt wurde, und sie die nämliche Form nach dem Härten behielten, ob sie gleich nicht so warm geworden waren, als sie gehärtet wurden. Nach dem Härten bilden sie grobe, zerstreute und vertheilte Klümpchen, die fast eben so sichtbar sind, als wenn der Stahl bei der Temperatur gehärtet worden wäre, bis zu der er vorher gebracht wurde. Er hat immer weniger Härte als derselbe Stahl, wenn er in der passenden Temperatur gehärtet worden ist; wie auch seine Schneide niemals so scharf ist; leicht bekommt er bei der geringsten Anstrengung Lücken.

Viele Künstler prüfen ihren Stahl noch auf folgende Weise: Sie geben ihm an dem Ende eine Schweisshitze, strecken ihn in eine Spitze aus und härten ihn. Sie schlagen mit einem Hammer auf das Ende der Stange, das nicht gehärtet worden ist, und ein Stück des gehärteten Theiles zerbricht durch die Erschütterung, die es erleidet. Dieser Bruch findet nicht immer bei einer kleinen Stahlstange Statt; folglich ist diese Probe dem Irrthume unterworfen. Statt den Stahl zu zerbrechen, wie wir so eben gesagt haben, zerbrechen ihn manche Künstler auf dem Ambosse in kleine Stücken, und schlagen darauf, als wollten sie ihn zerschmettern. Sie beurtheilen die Härte des Stahls nach der Art, wie die Stücke bei dem Stosse oder Drucke stumpf werden. Allerdings erkennt man auf diese Weise, ob der Stahl dem Feuer widersteht; man sieht aber sein Korn mit Schwierigkeit. Man urtheilt nicht richtig über seine Härte, und

man kann weder über seine Dehnbarkeit noch über seinen Körper urtheilen.

*Sechste Frage: Ob durch das Anlassen nach dem Härten der Stahl Elasticität, Spannkraft, erhält, was man unter dem Körper des Stahles versteht.*

Die Wörter Körper des Stahles (corps de l'acier) oder Nerv des Stahles (nerve de l'acier) als Ausdrücke der Schmiede bedeuten oft das Nämliche; aber sie drücken bei ihm bald die Hämmerbarkeit, bald die Dehnbarkeit, Zähigkeit, Geschmeidigkeit oder Elasticität, Spannkraft, Stärke u. s. w. aus.

Die Arbeiter sagen von einem Stahle, der sich leicht schweissen lässt, der dem Feuer ohne Risse zu bekommen widersteht, der geschmeidig ist: dieser Stahl hat Körper, dieser Stahl hat Nerv; man meint damit einen dehnbaren, hämmerbaren Stahl. Im entgegengesetzten Falle sagen sie: dieser Stahl ist trocken, er hat keinen Körper; und oft hat der, von dem geurtheilt wurde, dass er heiss Körper habe, wenn man ihn kalt zu sehr hämmert, keinen.

Wenn man diesen Stahl kalt schlägt, ohne dass er an seinen Rändern zu sehr zerreisst, so sagt man ebenfalls, dieser Stahl habe Körper, Nerv. Darunter versteht man Zähigkeit.

Wenn man aus zwei oder mehreren verschiedenen Stahlsorten Zahnmeissel (Meissel, um das Eisen oder den Stahl zu zerschneiden) macht, so sagt man auch von dem Stahle, dem der daraus gefertigte Meissel am besten widerstanden hat: dieser Stahl hat Körper, hat Nerv. Zuweilen geräth man in dieselbe Schwierigkeit, wie in den vorhergehenden Fällen. Ein solcher Stahl, der kalt und heiss weder Körper noch Nerv haben sollte, hat deren viel, wenn er ein Mal gehärtet worden ist und umgekehrt. Diese Eigenschaft hängt also wesentlich von der Art ab, wie der Stahl im Feuer behandelt worden ist. Hier ist Körper des Stahles mit Härte gleichbedeutend.

Man sagt ebenfalls, dass ein Stahl Körper, Nerv habe, wenn er nach dem Härten und Anlassen mehr oder weniger dem Stosse widersteht, mehr oder weniger für Elasticität empfänglich ist. Auf diese Eigenschaft haben einige Schriftsteller, die über den Stahl geschrieben haben, am meisten ihre Aufmerksamkeit gerichtet. Réaumur hat viele Versuche angestellt, die er in seiner Abhandlung über den Stahl angege-

ben hat. Er hat zum Beispiel Stahl zu Draht ausgestreckt, hat das eine Ende an die Decke befestigt und das andere an die Mitte eines Hebels, der an dem einen Ende befestigt war, und an dem andern ein Gewicht zu tragen hatte; diess erhielt den Stahldraht ausgespannt. Vermittelst einer kleinen beweglichen Blechplatte, auf der er glühende Kohlen hatte, und durch welche sein Stahldraht ging, erhitzte er einen Theil desselben; er liess nachher die Platte nieder, schüttete Wasser auf den Stahl und härtete ihn auf diese Weise. Nachher hing er an das Ende des Hebels so viel Gewicht, als hinreichte, den Bruch seines Stahles zu bewirken. Diess Mittel wendete er an, um den Widerstand, die Zähigkeit, die Stärke desselben zu beurtheilen. Dadurch erhielt er jedoch nur unvollkommene Resultate; denn wenn der Stahl in einem Theile seiner Länge heiss geworden war, verlängerte er sich nothwendig durch die Wirkung des Gewichtes, das er trug; er musste also in diesem Theile schwächer sein als in jedem andern. Es war daher der Widerstand, den er entgegensetzte, nicht so gross, als er bei demselben Stahldrahte in seiner früheren Dimension gewesen wäre.

*Siebente Frage: Ob der Stahl reine, dunkle, oder faserige Flächen darbiete.*

Um zu beurtheilen, ob der Stahl auf allen seinen Flächen rein sei, ob er zu jeder Art gemeiner oder polirter Arbeiten passe, nimmt man seine Zuflucht zu folgendem Mittel. Man erhitzt das eine Ende des Stahles und schmiedet es blos bis auf eine Länge von 3 bis 4 Zoll viereckig. Man härtet es bei einem mittlern Hitzgrade zwischen Kirschbraun und Rosenroth. Darauf macht man es auf einer der Seiten blank, setzt es einem milden Feuer aus, damit es die violette oder dunkelblaue Farbe annehme, polirt es auf zwei Flächen, der Breite und Dicke. Auf seiner Breite sieht man die Abstufungen, Schattirungen, Fasern, welche dieser Stahl darbietet, auf seiner Dicke die Schichten, aus denen er besteht. Soll der Stahl zu jeder Art von Arbeiten passen, so darf er keine, oder nur wenig solcher eben erwähnten Abstufungen darbieten. Findet man deren daran, so ist das fast immer die Folge davon, dass ein Theil des Eisens mehr oder weniger mit dem Körper des Stahles vermischt ist. Diese Abstufungen und Fasern treten noch

mehr hervor, wenn man ein wenig verdünnte Salpetersäure auf den Stahl giesst. Alsdann verkohlen sich die Theile des Stahles durch die Wirkung der Säure und bilden einen schwarzen Rückstand, während das Eisen nur eine gelbliche, der Säure etwas mehr widerstehende Farbe darbietet.

Die Abstufungen, von denen wir so eben sprachen, sind zufällig, wie oben bemerkt wurde, und sind nach der Form des Gegenstandes und dem Hitzgrade verschieden, dem der Stahl bei dem Härten unterworfen wurde. Es findet daher in dem Körper des Stahles eine beständige Bewegung zur gehörigen Anordnung seiner Theile Statt, wodurch diese Abstufungen und diese Abwechselung in dem Korne des Stahles bei dem Härten entsteht. Ein bei einem geringeren und für ihn nicht passenden Hitzgrade erhitzter und gehärteter Stahl bietet nicht die Ordnung des Kornes dar, die er bei einem etwas höhern Hitzgrade annimmt. Die Molecüle haben sich nicht genug ausgedehnt, sie sind nicht durch die Flüssigkeit befeuchtet worden, die um jede derselben bei der Feuerung schwimmt, die Theile sind nicht in die Ordnung getreten, welche die Folge eines milden und mässigen Feuers ist, das Korn ist grösser, als vor dem Härten. Wird der Stahl etwas heisser gehärtet, so bietet er das Korn in Streifen dar und wird nicht hart.

Die vorher aufgestellten Grundsätze und Thatsachen lehren, dass das Härten neben seinen Vortheilen auch verschiedene Mängel dem Stahle mittheile, wie z. B. Biegungen, Drehungen, Brüche, eine unvermeidliche Folge der Zusammenziehung, welche er erleidet. Wenn man ihn daher erhitzt und ihn mehrere Mal härtet, so ist es wahrscheinlich, ja sogar gewiss, dass diese Mängel bei jedem Härten sich mehr oder weniger zeigen werden; aber jedes folgende Härten zerstört die Eigenschaft, welche der Stahl durch das vorhergehende erhalten hatte. Daher ist das wiederholte Härten unnütz, und selbst nachtheilig wegen der Mängel, die es nach und nach erzeugt. Man irrt sich daher, wenn man es lobt.

Nur erst, nachdem ich durch eine grosse Anzahl Versuche die Wahrheit erkannt hatte, dass der Stahl durch einen hohen Hitzgrad eine Veränderung erleidet, stellte ich folgende Beobachtung an.

Klingen von fünf Zoll langen Rasirmessern, deren Schneide drei Zoll betrug, im Sonnenmikroskop betrachtet, schienen funfzehn Zoll lang zu sein. Die an der Schneide durch die Poren des Stahles gebildeten Ungleichheiten waren weit merklicher bei den aus gemeinem, als bei den aus feinem Stahl verfertigten. Jeder Zahn war wieder gezähnt, und diese Zacken schienen eben so viel Hahnekämme zu sein, die sich berührten. Die Schneide der aus feinem Stahl verfertigten und zum Rasiren wohl geeigneten Rasirmesser, die keine für unsere Organe bemerkbare Zacken hatte, und bei dem für den feinen Stahl angemessenen Hitzgrad gehärtet worden war, schien eine feine und regelmässige Säge zu sein; während bei den aus dem nämlichen Stahl verfertigten Rasirmessern, die aber bei dem Härten zu sehr erhitzt worden waren, sei es nun, dass sie unmittelbar nach erfolgter Erhitzung gehärtet, oder dass sie wieder an die Luft gebracht, bei der angemessenen Farbe gehärtet worden waren, die Schneide eine viel gröbere und schlecht begrenzte Auszackung darbot, obgleich sie auf dem nämlichen Steine, wie die erstern, abgezogen worden waren. Ich zog sie alle von Neuem ab, indem ich mich eines anderen Steines von gröberem Korne bediente. Die an jeder Schneide entstandene Auszackung trat dann weit mehr hervor, es fand aber in den Dimensionen der Zacken die nämliche Ordnung Statt. Die Schneide der aus feinem Stahle verfertigten und gut gehärteten Rasirmesser hatte immer den Vorzug vor der der andern Rasirmesser. Die Auszackung hängt, wie man sieht, sowohl von dem Korne des Stahles, als auch von dem des Steines ab, weil das Korn und die Auszackung nach Verhältniss des Uebermaasses der Hitze, die der Stahl erhalten hat, verschieden ist. Die allzu grosse Hitze beim Härten des Stahles ist daher ein Fehler, weil dadurch die Qualität des Metalles verändert wird.

---

# Mittheilungen vermischten Inhalts.

## 1) *Untersuchung des Bitterwassers von Püllna in Böhmen,*

vom

Prof. Dr. Ficinus.

Das bekannte und seit einer Reihe von Jahren im Rufe stehende Bitterwasser von Püllna in Böhmen wurde auf Veranlassung des Besitzers, Herrn Adalbert Ulbrich's in Brüx, einer Zerlegung unterworfen, und dazu solches verwendet, wie es derselbe in wohlverschlossenen Gefässen versendet.

Durch Auskochen lieferten 16 Unzen 0,88 Cubikzolle Luft, wovon 0,49 oder 0,28 Gr. Kohlenstoffsäure waren, übrigens 0,21 C.-Z. Sauerstoffluft und 0,18 C.-Z. Stickstoffluft.

Beim Verdampfen im Wasserbade hinterlässt es einen Salzrest von gelblicher Farbe, der sich bis auf ein Geringes wieder in reinem Wasser löst. Wird dieses Salz bis zum schwachen Glühen erhitzt, so verkohlt ein kleiner Theil, während dem einzelne Fünkchen aus der erhitzten Masse brechen. Stärker erhitzt kommt es in Fluss, verliert dadurch merkbar an Gewicht und lässt beim Wiederlösen Bittererde zurück, welche im Salze mit Salpetersäure, Kohlen- und Quellsäure verbunden war und solche während des Schmelzens verlor.

In der aus dem geglühten Salze abgehellten Lösung zeigte Barytsalpeter an: kohlenstoffsaure, phosphorsaure und schwefelsaure Salze. Silbersalpeter giebt Chlorsilberniederschlag, der sich nicht vollständig in Ammoniak löst. Das Unlösliche ist gelblich, wird im Lichte schwarz (nicht violett), eine mit Kali geschmolzene Probe reagirt nicht auf Jod, wohl aber löst es sich in chlorhaltiger Salzsäure zur rothgelben Flüssigkeit, wel-

che dem darauf gegossnen Aether ihre Farbe mittheilt und s demnach wie Bromsilber verhält. Der Erfolg ist eben so, w zur Fällung mit Silber zuvor geschmolzenes Salz verwe wird. Verwandelt man alles Salz in schwefelsaures, so z Weingeist daraus Spuren von schwefelsaurem Lithion aus. Durch Umwandlung in salzsaures Salz, Zusatz von Platin Behandlung mit Alkohol erhält man viel salzsaures Kali-Pla Oxyd. Phosphorsaures Ammoniak giebt reichlich Bittererde.

Der geglühte Rückstand von 16 Unzen wiegt 221,4 G ne, die beim Glühen sich bildende Kohle von 3,0 Gr. mit gerechnet. Diese rührt von der zerstörten Quellsäure Wassers her, welche wahrscheinlichst die anderthalbfache M ge der Kohle beträgt, demnach 4,5 Gr. Sonach ist die M ge der wasserfreien Salze von einem Pfunde zu 222,9 Gr zu berechnen.

Der beim Wiederlösen bleibende Rückstand ist in se Mengen veränderlich, im Mittel 0,80 Gips, 0,82 kohlens Magnesia, 0,76 kohlensaurer Kalk, welche durch die Auskochen erhaltene Kohlensäure im Wasser aufgelöst befinden.

Durch Baryt ward angezeigt an Kohlenstoffsäure 0,752 Phosphorsäure 0,2 Gr., Schwefelsäure 107,6 Gr., Salpeters fand sich 3,4 Gr., der Chlorniederschlag bezeichnete 1 Gr. Chlor, Brom 0,454, das salzsaure Kali-Platin deutete 44,8 Kali. An Magnesia fanden sich 43,441 Grane. An tron 4,536 Gr.

Daraus folgt, dass 16 Unzen Püllnaer Wasser entha an wasserfreien Salzen:

| | | |
|---|---|---|
| Schwefelsaures Kali . . | 82,720 | Grane |
| Schwefelsaures Natron . | 10,125 | - |
| Bittersalz . . . . | 96,975 | - |
| Salzsaure Magnesia . . | 19,120 | - |
| Kohlensaure Magnesia . . | 2,280 | - |
| Brom-Magnesium . . . | 0,588 | - |
| Salpetersaure Magnesia . | 4,602 | - |
| Quellsaure Magnesia . . | 4,640 | - |
| Phosphorsaure Magnesia . | 0,290 | - |
| Kohlensaurer Kalk . . | 0,760 | - |
| Schwefelsaurer Kalk . . | 0,800 | - |
| Spuren v. Lithion u. Eisenoxydul | | |
| | 222,900 | Grane. |

An luftförmigen Theilen:

| | | |
|---|---|---|
| 0,49 | C.-Z. | Kohlensäure |
| 0,21 | - | Sauerstoffluft |
| 0,18 | - | Stickstoffluft. |

---

## 2) *Wassergehalt des Natronalauns.*

Der Kalialaun enthält bekanntlich 24 Atome Wasser, wäh-nd der in gleicher Form krystallisirte Natronalaun 26 Atome 'asser enthalten soll. Neue Versuche von Graham *) zeigen lessen, dass der Wassergehalt beider Salze vollkommen gleich :, beide enthalten 24 Atome Wasser oder nach Graham's ersuchen:

| | Kalialaun. | Berechnung. | | Natronalaun. | Berechnung. |
|---|---|---|---|---|---|
| Alaun | 100,0 | 100,0 | Alaun | 100,00 | 100 |
| Wasser | 84,8 | 83,4 | Wasser | 90,97 | 88,9 |
| | 184,8 | | | 190,97. | |

---

## 3) *Analyse des Zinnkieses.*

Nach Kudernatsch **) ist die Zusammensetzung des Innkieses von Cornwall:

| | |
|---|---|
| Schwefel . . . . . | 29,64 |
| Zinn . . . . . . | 25,55 |
| Kupfer . . . . . . | 29,39 |
| Eisen . . . . . . | 12,44 |
| Zink . . . . . . | 1,77 |
| Bergart . . . . . | 1,02 |
| | 99,81. |

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{Fe}_2\\ \overset{\prime}{Zn}_2\end{matrix}\right\} \overset{\prime\prime}{Sn} + \overset{\prime\prime}{Cu}_2\, \overset{\prime\prime}{Sn}$$

*) Phil. Magaz. vol. IX, 26.

**) Pogg. Annal. Bd. XXXIX, 149.

---

## 4) *Ueber das Neapelgelb*,

von

Karl Brunner, Prof. der Chemie zu Bern.

Eine dem Industrieverein zu Mühlhausen mitgetheilte Abhandlun
(Bulletin de la Société industrielle de Mulhausen No. 46. S. 23.)

Unter den bei der Oelmalerei angewendeten Farben gie es wenige, die so allgemein gebraucht werden und so noth wendig sind, als die unter dem Namen Neapelgelb bekann Farbe. Auch bereitet man sie für das Bedürfniss der Gewe be in ziemlich bedeutender Menge. Geht man die chemisch Werke durch, so findet man nicht leicht eine ganz bestimm Angabe über seine Natur und noch weniger gute Formeln seiner Bereitung. Alle Schriftsteller kommen darin überein, d Antimon- und Bleioxyd als die vornehmsten Bestandtheile desse ben zu betrachten sind, und, wie es scheint, glauben mehre dass ausser diesen Substanzen auch Arsenik dazu kommt *). Ursprünglich scheint diese Farbe in Italien bereitet worden sein, und sie wurde eine lange Zeit hindurch ausschliessli aus diesem Lande unter dem Namen *Gialollino* bezogen.

Passeri, de la Lande und andere Schriftsteller hab Verfahrungsarten zur Bereitung dieser Farbe angegeben. Al stimmen darin überein, dass man sie erhält, wenn man ei Mischung von Antimon- und Bleioxyd calcinirt. Nur hinsich lich des Verhältnisses dieser Mischung, so wie der Substa zen, die zugesetzt werden müssen, weichen sie ab. Die Stoffe sind weinsteinsaures Kali, Salmiak, Natriumchlorür, Ala u. s. w. Es ist schwer, sich von der Theorie dieser Formel Rechenschaft zu geben, und Alles lässt glauben, dass si selbst ihre Richtigkeit zugestanden, vielmehr aus einer uns chern Empirie als aus Schlüssen hervorgegangen sind, die si auf die Principien der Wissenschaft gründen **). Vielleic ist Herrn Thénard's Ansicht am richtigsten, dass die Bere tung dieser Farbe nur denen wohl bekannt sei, welche sie f das Bedürfniss der Gewerbe ***) bereiten.

Da ich Gelegenheit hatte, mich mit einigen Untersuchung

*) Siehe Bouvier, manuel de jeunes artistes.

**) Siehe Dictionnaire technologique, vol. XI, 381.

***) Traité de Chimie, II, 519. (5me édit.)

über den in Rede stehenden Gegenstand zu beschäftigen, so begann ich damit, mehrere von verschiedenen Orten, von Rom, Paris, Lyon u. s. w. mir zugekommene Proben von Neapelgelb zu analysiren. Ich habe das Blei- und Antimonoxyd als die Hauptbestandtheile darin erkannt, und überdiess Eisenoxyd, Thonerde, Kieselerde, kohlensauren Kalk und kohlensaures Blei u. s. w., letztere jedoch in sehr veränderlicher und meistens auch in sehr geringer Menge; woraus hervorzugehen scheint, dass diese Stoffe vielmehr zufällige sind. Ich will nicht in alle Einzelnheiten dieser Analysen eingehen, eben so wenig als in die Versuche, die ich anstellte, um ein Product zu erhalten, das den zu meiner Verfügung gestellten Proben an die Seite gestellt werden konnte, oder sie sogar noch übertraf. Jeder weiss, dass Arbeiten wie diese zahlreiche Versuche erfordern, und dass man am öftersten in dem Augenblicke zum Ziele kommt, wo man es am wenigsten erwartet. Ich beschränke mich daher auf die genaue Angabe des Verfahrens, bei dem ich meinen Zweck am besten erreichte, und das ich als zuverlässig verbürge, wenn man dem von mir angegebenen Wege genau folgt.

Will man ein reines und gutes Product haben, so ist es unerlässlich, sich reiner Materien zu bedienen. Aus dieser Rücksicht habe ich dem weinsteinsauren Kali-Antimonoxyde oder Brechweinsteine den Vorzug vor allen andern Antimonpräparaten gegeben. Ja, ich empfehle sogar, ihn vor dem Gebrauche durch einige Krystallisationen zu reinigen, vornehmlich aber das darin enthaltene Eisen auszuscheiden.

Das bei der Bereitung gebrauchte Blei muss man als salpetersaures anwenden, welches man leicht durch Auflösung des Oxydes oder kohlensauren Salzes dieses Metalles oder des reinen Metalles selbst in Salpetersäure und durch Reinigung des Salzes vermittelst mehrerer Krystallisationen erhält.

Man mischt einen Theil in feines Pulver verwandelten Brechweinstein und zwei Theile gleichfalls gepülvertes salpetersaures Blei. Nach gehöriger Mischung setzt man vier Theile ganz trocknes und gepülvertes Kochsalz hinzu, und calcinirt diese Mischung zwei Stunden hindurch in einem hessischen Schmelztiegel. Die dabei angewendete Hitze muss stark genug sein, um das Salz zum Schmelzen zu bringen. Eine mitt-

lere Rothglühhitze ist hinreichend. Den Schmelztiegel stürzt man nach erfolgter Erkaltung um, und kann dann nach einigen leichten Schlägen den ganzen Inhalt zusammen losmachen. Dabei wird man finden, dass das Salz sich grösstentheils auf der Oberfläche der Mischung befindet. Man trennt es von dem Producte durch wiederholtes Auswaschen. Das Neapelgelb befindet sich in dem Schmelztiegel unter der Gestalt einer etwas harten Masse, die durch den Einfluss des Wassers in ein mehr oder weniger feines Pulver zertheilt wird. Hat man den oben angegebenen Hitzgrad überschritten, so bildet das Product eine sehr harte Masse, die in dem Wasser sich nicht zertheilt, und die schwer zu zerstossen ist. Diess muss man vermeiden.

Es ist nicht schwer, eine Erklärung des Verfahrens zu geben. Der Brechweinstein wird durch das salpetersaure Blei zersetzt, wobei der Sauerstoff der Salpetersäure zur Oxydirung der Elemente der Weinsteinsäure dient, und das Antimonoxyd geht in Antimonsäure über, welche sich mit dem Bleioxyde verbindet. Die Hinzusetzung des Salzes hat keinen andern Zweck, als die Wirkung der gegenseitigen Zersetzung zu mässigen, welche, ohne diesen Zusatz, die Reduction eines Theiles dieser Metalle zur Folge haben würde, wie ich mich durch directe Versuche überzeugt habe.

Das durch dieses Verfahren erhaltene Gelb wird immer gut sein, obgleich es bald dunkler, bald heller ausfällt. Es ist mehr orange, wenn die Hitze nicht den Schmelzpunct des Salzes überstiegen hatte; heller dagegen und in das Citronenfarbige, zuweilen selbst in das Schwefelfarbige fallend, wenn die Hitze stärker war. Es ist schwer, wo nicht unmöglich, immer die gewünschte Nuance zu treffen, man wird aber immer ein gutes Product haben.

Ich füge noch ein zweites Verfahren bei, das, obgleich hinsichtlich der Qualität des Productes nicht ganz so sicher, doch vor dem eben angegebenen der geringern Kosten wegen den Vorzug hat, und mir einige gute Resultate darbot.

Man nahm eine Legirung aus gleichen Theilen von Blei und Antimon. Diese in feines Pulver verwandelte Zusammensetzung wird mit $1\frac{1}{2}$ Theilen Salpeter und drei Theilen Kochsalz vermischt, und wie bei dem vorhergehenden Verfahren bei Rothglühhitze behandelt. Ich habe auf diese Weise ein

elb, obgleich von geringerer Qualität, dadurch bereitet, dass h zu Pulver zerstossene und mit Salpeter und Salz vermischte ıchdruckerlettern so calcinirte, wie es eben angegeben wurde.

---

Herr Ehrmann erstattete in der am 25sten Mai gehalte- ı Generalversammlung des Industrievereins zu Mülhausen ır die vorstehende Abhandlung folgenden Bericht:

Ungeachtet der Menge von Farben, welche die Chemie t einigen Jahren den Gewerben dargeboten hat, bedarf die lmalerei noch ein reiches und glänzendes Gelb, das sich zu ıschungen eignet und der Wirkung der Zeit widersteht. Man nach einander das Mineralgelb oder Bleichlorür, das Oper- nt oder Schwefelarsenik, das phosphorsaure Silberoxyd, das petersaure Quecksilberoxydul, das Bleijodür und dergleichen rsucht. Alle diese Farben besitzen mehr oder weniger Glanz, fehlt ihnen aber an Dauerhaftigkeit. Selbst das chromsaure ıioxyd, das man doch so gut auf Zeugen zu befestigen ge- isst hat, ändert sich schnell, wenn man es mit Oel abreibt, ı wird braun. Endlich hat man ganz neuerlich das Schwe- cadmium vorgeschlagen und gerühmt. Der herrliche Ton ser Farbe, obgleich den reinen Nuancen des Chromgelb chstehend, kann einigermaassen die Benennung jaune brillant chtfertigen, unter der man es zu Paris für einen enormen eis verkauft. Sein Ruf der Unveränderlichkeit scheint sich in- ssen nicht ganz zu bestätigen, und wenn es gestattet ist, er die langsame Wirkung des Lichtes und der Luft nach n kräftigern Wirkungen des Chlores zu urtheilen, so wird s Schwefelcadmium nur wenig Vorzüge vor dem Schwefel- senik voraushaben. Man kann zwar das erstere mit Blei- eiss vermischen, ohne dass es eine merkliche Veränderung leidet; wenigstens kann man es trocken mit Bleipräparaten rreiben, es so dem Lichte aussetzen, bis ungefähr 100° er- ärmen, es selbst im Wasser sieden lassen, ohne das Schwe- metall zu zersetzen. Das Operment hat keiner dieser Pro- n widerstanden, und eine Hitze von 25° bis 30° reichte hon hin, um die Mischung in wenig Minuten schwärzlich zu ıchen. Uebrigens können nur directe Erfahrung und der Pro- :stein der Zeit die Dauerhaftigkeit dieser Farbe in der Oel-

malerei verbürgen *). Das einzige zuverlässige Hülfsmittel für den Künstler ist seit lange schon das Neapelgelb gewesen, und ist es immer noch. Diese Farbe ist dauerhaft, eignet sich zu den meisten Mischungen und macht den Pinsel nicht klebrig. Kurz es ist einer der köstlichsten Stoffe für den Maler. Unglücklicher Weise hat es wenig Glanz, ist blass, wenn es in das Citronenfarbige fällt, und wird röthlich und ockerig, sobald man einen stärkern Farbenton verlangt.

Wenig Gelehrte scheinen die Natur des Neapelgelb untersucht zu haben, und die zahlreichen Bemühungen, welche die Praktiker auf seine Bereitung verwendet haben, sind fruchtlos oder unbekannt geblieben. Die Arbeit, welche Herr Karl Brunner, Professor der Chemie zu Bern, hinsichtlich dieses Stoffes unternommen hat, muss daher die Wissenschaft und die Gewerbe lebhaft interessiren. Sie füllt durch Erklärung der Bildung eines bis jetzt kaum untersuchten Körpers eine Lücke aus, die man sogar in den neuesten Werken bemerkt, und giebt zu seiner Bereitung eine einfache und genaue Formel, die von allen den unnützen und oft so wenig rationellen Zusätzen frei ist, welche die meisten bis jetzt bekannt gemachten Recepte verwickelt machen und verdunkeln.

Das Verfahren des Herrn Brunner ist leicht auszuführen; ich habe es mit gutem Erfolge wiederholt.

Drei Calcinationen, bei verschiedenen Hitzgraden angestellt, gaben drei Nuancen von Neapelgelb, die bei weitem den Vorzug vor den ausländischen Proben haben, die ich mir verschaffen konnte. Das stärkste Gelb, welches aber auch am meisten orange ist, wurde dadurch erhalten, dass die Mischung in einer nicht sehr dicken Schicht auf einen Röstscherben ausgebreitet, und auf diese Weise wenigstens drei Stunden hindurch einer mässigen Rothglühhitze unterworfen wurde.

Der glückliche Erfolg bei den so eben erwähnten Ver-

*) Es sind Versuche gemacht worden, um Schwefelcadmium auf Baumwolle zu befestigen; aber die damit gefärbten und gedruckten Zeuge waren weit weniger schön und dauerhaft, als die durch chromsaures Blei gefärbten Farben. Chlorkalk und die Säuren nehmen das Schwefelcadmium ganz weg; es oxydirt sich schon bei der blossen Berührung der Luft, und die Farbe verschwindet ganz, wenn sie zwei Monate derselben ausgesetzt wurde.

suchen bewog mich, auch einen Versuch mit dem von Herrn Mérimée in seiner Abhandlung angeführten Verfahren anzustellen, das seiner Angabe nach von Guimet, Erfinder des künstlichen Ultramarins, herrührt. Es besteht diess darin, eine Mischung aus einem Theile antimonigsaurem Kali (ausgewaschnem Antimonium diaphoreticum) und zwei Theilen rothem Bleioxyde oder Mennige zu calciniren. Man reibt diese zwei Substanzen mit Wasser zusammen, bis dass die Zertheilung vollkommen ist; nachher trocknet man den Teig, pülvert und erhitzt ihn bei einer mässigen Rothglühhitze.

Dieses sehr rationelle Verfahren scheint gute Resultate geben zu müssen, sobald man nur der dabei Statt findenden Operation gehörig mächtig ist. Indessen ist es mir weit weniger als das des Herrn Brunner gelungen. Die calcinirte Masse war immer blasser und matter, hart und von ungleicher Farbe. Eine zweite mit einem Zusatze von gepülvertem Sodiumchlorür angestellte Calcination ist mir eben so wenig gelungen. Die gehörige Leitung des Feuers scheint bei dieser Operation ein wesentlicher Punct, den man nur mit vieler Schwierigkeit in seine Gewalt bekommt.

Die Kenner, deren Prüfung wir die Producte unsrer Versuche unterwarfen, erklärten, dass dieselben ein Gelb erster Qualität wären, und sogar das beste, welches wir zu ihrer Vergleichung auffinden konnten, überträfen.

---

## 5) *Zur Färbechemie.*

(L'Institut. No. 193. Januar 1837. S. 20.)

In der Sitzung der Pariser Akademie vom 2ten Januar 1836 theilte Herr Chevreul Auszüge aus Abhandlungen mit, die eine Reihe von Untersuchungen über das Färben enthalten.

Der Verfasser hat sich in diesen Abhandlungen vorgesetzt, zuerst die Veränderungen darzulegen, welche die allgemeinsten Agentien, wie das reine Wasser, die atmosphärische Luft, das Sonnenlicht und die Wärme unter sehr genau bestimmten Umständen mit mehreren auf den Zeugen befestigten Farbestoffen bewirken können, um nachher den Einfluss der einfachen Kräfte zu erklären, die diese Wirkungen hervorzubringen im Stande sind. Wissen auch Alle, mit welcher Ge-

schwindigkeit gewisse Farbstoffe, wie Curcuma, Saflor, Orseille u. s. w. sich verändern, wenn die Stoffe, auf denen der Färber sie befestigt hat, in der freien Luft unmittelbar das Sonnenlicht erhalten, so hat doch noch Niemand den Antheil bestimmt, den das Licht an diesen Veränderungen nimmt, indem noch niemals untersucht wurde, ob dasselbe im Stande sei, sie allein mit Ausschluss des Wasserdampfes und vornehmlich des Sauerstoffes zu erzeugen, und ob der auf Baumwolle, Seide und Wolle befestigte Farbestoff in dem einen Falle veränderlicher sei, als in dem andern. Mehrere Jahre hindurch in dieser doppelten Beziehung angestellte Untersuchungen, machen den Gegenstand dieser neuen Abhandlungen aus.

I. Wirkung des reinen Wassers. Bei diesen Versuchen wurde das Wasser als eine auflösende Flüssigkeit in Bezug auf schon gefärbte Stoffe untersucht. Der Verf. hat drei Jahre hindurch mit Wau, Gelbholz, Orlean, Orseille, Brasilienholz, Campecheholz, Krapp und Cochenille gefärbte wollene Stoffe in destillirtem Wasser liegen lassen; das Gewicht der gefärbten Stoffe verhielt sich zu dem des Wassers wie 1 zu 500. Nach Verlauf dieser Zeit konnte keine merkliche Veränderung daran erkannt werden. Befanden sie sich jedoch einige Tage in Schwefelwasserstoffwasser, so war die mit Indigschwefelsäure gefärbte Wolle völlig entfärbt, wurde aber an der Luft wieder blau; die mit Orseille gefärbte Wolle war entfärbt; an der Luft wurde sie wieder violett; die Farbe der mit Brasilienholz gefärbten Wolle war nach Verlauf eines Monates sehr schwach.

II. Wirkung des Lichtes, der atmosphärischen Agentien und des Wasserstoffgases. Baumwollene, seidene und wollene Zeuge und Garne, die mit Curcuma, Orlean, Saflor, Orseille, Indigschwefelsäure, Indigo und Berlinerblau gefärbt waren, wurden auf Pappe befestigt und sodann dem Einflusse des unmittelbaren Sonnenlichtes unter folgenden sieben Umständen ausgesetzt: 1) in einer Flasche, die man luftleer gemacht hatte, und die ausserdem Calciumchlorür enthielt; 2) in einer Flasche, die durch Calciumchlorür getrocknete Luft enthielt; 3) in einer Flasche, die mit Wasserdampf gesättigte Luft enthielt; 4) in der freien Luft; 5) in einer Flasche, die Dampf von reinem Wasser enthielt; 6) in einer Flasche, die durch Calciumchlorür getrocknetes Wasserstoffgas enthielt; 7) in ei-

ner Flasche, die mit Wasserdampf gesättigtes Wasserstoffgas enthielt.

Herr Chevreul giebt die Veränderungen nicht umständlich an, die diese Proben unter diesen sieben verschiedenen Umständen erlitten; er beschränkt sich vielmehr blos darauf, die allgemeinen Resultate mitzutheilen, die ihm diese Versuche dargeboten haben. Wir wollen sie sogleich angeben.

1) Indigo auf Baumwolle, Seide und Wolle befestigt, hält sich in dem luftleeren Raume, wenn er auch vom Sonnenlichte getroffen wird, während das auf die nämlichen Stoffe und unter den nämlichen Umständen befestigte Berlinerblau weiss wird. Curcuma, auf den nämlichen Stoffen befestigt, ändert sich im luftleeren Raume unter dem Einflusse des Lichts, während sich Orseille ebenfalls hält.

2) Man glaubt ziemlich allgemein, dass die Wolle der Stoff sei, der am meisten Verwandtschaft zu Farbestoffen hat, wie die Holzfaser (Baumwolle, Flachs, Hanf) deren am wenigsten habe. Indessen stützt sich diese Meinung durchaus nicht auf Erfahrungen. Vielmehr zielen Herrn Chevreul's Beobachtungen darauf ab, sie in ihrer Allgemeinheit zu widerlegen, denn sie haben ihm folgende Resultate gegeben:

Im trocknen luftleeren Raume ist das Licht ohne Wirkung auf den auf Baumwolle und Seide befestigten Orlean, während dasselbe auf den auf Wolle befestigten wirkt. Im Wasserdampfe verändert das Licht den auf Wolle und Seide befestigten Saflor zu einer Zeit, wo die damit gefärbte Baumwolle ihre rosenrothe Farbe behält. Die einzige Veränderung, die man dann bemerkt, ist eine Neigung, violett zu werden. Im Wasserdampfe verändert das Licht die auf Wolle und Seide befestigte Orseille nicht, während sich die auf Baumwolle aufgetragene entfärbt. Im trocknen luftleeren Raume verändert das Licht die auf Seide befestigte Indigschwefelsäure nicht, während es die nämliche auf Wolle und Baumwolle befestigte Säure verändert. In der trocknen und freien Luft findet eine Veränderung der auf Seide befestigten Säure Statt, aber bei weitem nicht so leicht, als diess bei der auf den andern Zeugen befestigten der Fall ist. Der auf Zeugen befestigte Indigo bietet unter dem Einflusse des Lichtes, der trocknen und freien Luft gerade den umgekehrten Fall von der Indigschwe-

felsäure dar; denn der erstere ist nicht so dauerhaft auf Seide, wie auf Baumwolle und Wolle.

3) Die Wirkung des Sonnenlichtes im luftleeren Raume scheint fast unmerklich auf Indigo, Orseille und Saflor. In trockner Luft bringt die Wirkung des Lichtes ganz andere Veränderungen hervor; indessen sind sie bei allen Farbestoffen nicht gleich bestimmt. Bei dem auf Baumwolle befestigten Berlinerblau ist die Veränderung nicht sehr merklich; ist es jedoch auf Seide und Wolle befestigt, so ist sie merklicher. Sie ist nicht sehr hervortretend bei dem auf Wolle und Baumwolle befestigten Indigo; mehr aber bei dem auf Seide befestigten. Die Indigschwefelsäure auf Seide aufgetragen wird wenig geschwächt, während diess mehr beim Auftragen auf Wolle und Baumwolle der Fall ist. Orseille auf Baumwolle aufgetragen wird zerstört, während sie auf Seide und Wolle eine röthliche Spur lässt. Orlean auf Baumwolle ist noch ziemlich roth; auf Seide hat er ein schwaches Zwiebelschalenroth, und auf Wolle wird er völlig zerstört. Das Curcumagelb und das Rosenroth des Saflors wird auf den drei Stoffen völlig zerstört. Das Licht und die feuchte Luft erzeugen bei den mit Berlinerblau gefärbten Stoffen keine Veränderung, die merklich grösser wäre als die bei Licht und trockner Luft hervorgebrachte. Diess ist gleichfalls bei dem auf Wolle befestigten Indigo der Fall, so wie auch noch bei der Orseille und dem Saflor, wenn sie auf den drei Stoffen befestigt werden, bei dem Orlean, wenn er blos auf Wolle und Seide aufgetragen wird, und selbst bei dem Curcuma, wenn es auf den nämlichen Stoffen befestigt wird, nur ist die mit Curcuma gefärbte Seide etwas mehr grau, als die in trockner Luft ausgesetzten Proben. Das Licht und die feuchte Luft verändern im Gegentheil weit mehr als das Licht und die trockne Luft den auf Baumwolle befestigten Indigo, und die auf den drei Stoffen befestigte Indigschwefelsäure; der Unterschied ist vornehmlich bei der Seide und der Wolle merkwürdig. Curcuma und Orlean auf Baumwolle befestigt, werden mehr in der feuchten Luft verändert, als in der trocknen unter dem Einflusse des Lichtes. Das Licht und die freie Luft haben fast die nämliche Wirkung, wie das Licht und die trockne Luft bei dem Berlinerblau, bei dem auf Baumwolle befestigten Indigo und dem Saflor. Sie ist dagegen weit stär-

ker bei Indigo auf Baumwolle und Seide, bei Indigschwefelsäure auf Seide, bei Orseille, Orlean und Curcuma. Die Wirkung ist fast der des Lichtes und der feuchten Luft gleich bei Indigschwefelsäure auf Baumwolle und Wolle, bei Indigo auf Baumwolle und Seide und bei Orlean. Stärker ist sie bei Orseille, Saflor, Orlean und vornehmlich bei Curcuma. Das Licht und der Wasserdampf bleichen das Berlinerblau schneller, als das Licht allein. Ausserdem erzeugt sich in der den Wasserdampf enthaltenden Flasche ein brauner Absatz, welcher in der Flasche nicht Statt findet, wo ein trockner luftleerer Raum hergestellt war. Das Licht und der Wasserdampf verändern Curcuma, Orlean auf Baumwolle und Wolle, Orseille auf Baumwolle, und doch schwächen sie das auf Baumwolle befestigte Rosenroth des Saflors nur wenig, und kaum die auf Seide und Wolle befestigte Orseille. Die mit Curcuma, Orlean, Saflor und Orseille gefärbten Stoffe verhalten sich im Wasserstoffgas wie im luftleeren Raume. Das Licht, der Wasserstoff und der Wasserdampf geben fast denen des Lichtes und Wasserdampfes ähnliche Resultate.

Als Resultate seiner Erfahrungen in Bezug auf die Theorie des Bleichens zeigt Herr Chevreul, dass man mit Ausnahme der mit Berlinerblau gefärbten Stoffe, keinen von denen, die er untersuchte, vermittelst des blossen Lichtes bis zur vollkommnen Weisse entfärben kann; dass man ferner kaum hoffen darf, die mit Curcuma, Orlean, Saflor und Orseille gefärbte Baumwolle bis zur Weisse in der Luft zu entfärben.

Endlich stellt er Betrachtungen an über die Anwendung seiner Erfahrungen, und zwar: 1) in Bezug auf die Probe der gefärbten Stoffe und die Folgerungen aus dieser Probe. Als Beispiel dieser Anwendung giebt er folgende Thatsache an, dass die Indigschwefelsäure, wenn sie auf Baumwolle oder Wolle veränderlich ist, auf Seide dauerhafter, als selbst der Indigo ist; 2) in Bezug auf Erscheinungen, welche die lebenden Wesen darbieten, und deren Ursache dem Lichte beigemessen wird. Er fragt, ob die Luft oder andere Körper nicht zugleich bei diesen Erscheinungen, wie bei denen der Entfärbung, wo die Berührung eines materiellen Agens nothwendig ist, mitwirken?

## 6) *Ueber Oxybromüre und einige andere Verbindungen des Wolframs.*

(L'Institut. No. 196. Februar 1837. S. 46.)

In der Sitzung der Pariser Akademie vom 6ten Februar 1837 theilte Herr **Bonnet** Folgendes mit:

Ich habe zwei Wolfram-Oxybromüre erhalten, indem ich Brom in Dampfform über Wolframsäure leitete, die mit Kohle vermischt und zu einer hohen Temperatur gebracht worden war. Bei der Temperatur der Rothglühhitze habe ich mit einem nicht sehr reichlichen Strome von Brom ein Wolfram-Oxybromür erhalten, welches bei der Analyse gab:

| | |
|---|---|
| Wolfram . . . . | 45,970 |
| Brom . . . . | 48,000 |
| Sauerstoff . . . . | 6,030 |
| | 100,000. |

Diese Zusammensetzung giebt die Formel: $W_2\ O_5$, $W_2\ Br_{10}$, eine Verbindung von einem Atom blauen Wolframoxyds, mit einem Atom des ihm entsprechenden Bromürs.

Bei einer noch höheren Temperatur als in dem vorhergehenden Falle, und als das Brom mit mehr Kraft überging, erhielt ich ein zweites Wolfram-Oxybromür, das bei der Analyse gab:

| | |
|---|---|
| Wolfram . . . . | 37,0 |
| Brom . . . . | 60,0 |
| Sauerstoff . . . . | 3,0 |
| | 100,0. |

Diese Zusammensetzung giebt die Formel: $WO_3$, $W_2\ Br_{12}$; eine Verbindung eines Atoms Wolframsäure mit zwei Atomen Wolframbromid, die man wolframsaures Wolframbromid nennen sollte.

Ich habe auf dieselbe Weise, indem ich statt des Broms Chlor darüber leitete, ein Wolfram-Oxychlorür erhalten, welches dem wolframsauren Wolframbromid entspricht. Dieses wolframsaure Wolframchlorid gab:

| | |
|---|---|
| Wolfram . . . . | 55,2 |
| Chlor . . . . | 40,0 |
| Sauerstoff . . . . | 4,8 |
| | 100,0. |

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel: $WO_3$, $W_2\ Ch_{12}$; wolframsaures Wolframchlorid.

Das wolframsaure Wolframbromid und Wolframchlorid verhalten sich gegen Wasser, wie ihre Zusammensetzung erwarten lässt. Es ist aber nicht eben so beim Oxybromür $W_2\ O_5$, $W_2\ Br_{10}$. Es war sehr schwierig, eine Analyse dieser Zusammensetzungen anzustellen.

---

## 7) *Ueber eine neue Bereitungsart des Chloroforms und über das Cyanoform, eine neue, dem Chloroform analoge Zusammensetzung.*

(L'Institut. No. 196. Februar 1837. S. 47.)

In der Sitzung der Pariser Akademie vom 6ten Februar 1837 theilte Herr Bonnet Folgendes mit:

Ich habe, sagt er, bei der Destillation gleicher Theile Kalkchlorür und essigsauren Kalkes in einer steinernen Retorte eine sehr grosse Menge Chloroform, und weit leichter als durch die bekannten Verfahrungsarten, erhalten. Man reinigt es, indem man die Flüssigkeit durch Wasser niederschlägt, und nachher die untere Schicht der Flüssigkeit, welche Chloroform ist, über Calciumchlorür destillirt.

Statt des Kalkchlorürs nahm ich Berlinerblau oder Quecksilbercyanür, und erhielt so eine Flüssigkeit, die meiner Ansicht nach Cyanoform ist; man reinigt es, indem man es mit Calciumchlorür zusammen bringt und es nachher über diesem Körper destillirt. So gereinigt ist das Cyanoform eine farblose, ziemlich flüchtige Flüssigkeit, die nicht anbrennt, wenn man ein brennendes Licht hinhält, und stark nach Blausäure und Tabaksrauch riecht. Jedoch ist es nicht sauer, sondern neutral, ist im Wasser, Alkohol und Aether auflöslich; das Kali verändert es nur schwer. Wenn man bei seiner Bereitung gehörig zu Werke gegangen ist, das heisst nur allmählig erwärmt, so erhält man Cyanoform mit Wasser und ohne eine Spur von Aceton, Essigsäure und Blausäure, denn die Flüssigkeit ist nicht sauer, und sie enthält kein Aceton, weil sie nicht brennt; setzt man aber einen Tropfen Aceton hinzu und zündet an, so brennt das Aceton.

---

## 8) *Berichtigung.*

Im VIII. Bd. d. Journ. wurde eine Uebersetzung von Hrn. Einbrodt's ursprünglich in den Ann. d. chim. erschienenen Betrachtungen über die elektrochemische Theorie mitgetheilt, in welche sich leider einige Unrichtigkeiten eingeschlichen haben, die nachträglich zu verbessern als Pflicht erscheint. Es gilt diess hauptsächlich von dem letzten Satze auf S. 348 Z. 3 v. u., welcher im Sinne des Herrn Verf. folgendermaassen abzuändern ist:

„Hat man sich mit der Ansicht recht vertraut gemacht, dass die chemische Thätigkeit eine Molecularthätigkeit ist, so wird man einsehen, dass die freien Elektricitäten bei ihrer Entwickelung die Sphäre der Atome *nicht* verlassen werden, um sich an die Oberfläche der Körper zu begeben. Wenn aber die chemische Einwirkung in Folge ihrer längeren Dauer, oder durch die Wärme kräftiger geworden, in jedem zusammengesetzten Atome ein für sein isolatorisches Vermögen zu grosse Menge freie Elektricität angehäuft hat, so werden diese Elektricitäten sich von dem Stoffe los machen, um sich ausserhalb der Körper unter einander zu neutralisiren. Nehmen wir an, dass ähnliche hinter einander erfolgende Entladungen der freien Elektricitäten, *und nur dieser allein* das Phänomen des Brennens hervorgerufen hätten, dann wird die Wirkung der combinirenden Elektricität um so stärker werden, als sie von jedem Hinderniss befreit ist. Diess erklärt die nach der Verbrennung fortdauernde und innigere Verbindung der Elemente."

# Organische Chemie.

---

## I.

### *Ueber die wirksamen Bestandtheile des Tabaks,*

von

O. Henry und Boutron-Charlard.

(Journ. de Pharmacie Nro. XII. December 1836, S. 689.)

Vor sieben und zwanzig Jahren trug Herr Vauquelin seine Analyse des in dem Jardin du roi geernteten grossblätterigen Tabaks vor, und diese Analyse, bei der die Herren Robiquet und Warden bedeutend mitgewirkt hatten, war bis auf die letzte Zeit die einzige Arbeit, welche uns mit der Natur dieser Substanz bekannt machte.

Nach Herrn Vauquelin's Erfahrungen war der grossblättrige Tabak zusammengesetzt:

1) aus einer grossen Menge thierischer Substanz, von eiweissstoffiger Beschaffenheit;

2) aus äpfelsaurem Kalke;

3) aus Essigsäure;

4) aus salpetersaurem und salzsaurem Kali;

5) aus einem rothen, in Wasser und Alkohol auflöslichen Stoffe, der sich im Feuer beträchtlich aufbläht, und dessen Natur noch nicht gehörig bekannt ist;

6) aus Salmiak;

7) endlich, aus einem scharfen, flüchtigen, farblosen, in Wasser und Alkohol auflöslichen Princípe, das sich von allen bekannten organischen Substanzen zu unterscheiden scheint. Diess ist das Princip, welches dem zubereiteten Tabak den

eigenthümlichen Charakter giebt, durch den es sich von je andern vegetabilischen Präparate unterscheidet.

Um dieses scharfe Princip zu erhalten, schied Vauq lin die Aepfelsäure aus dem Safte des frischen Tabaks mittelst Bleizuckers, leitete dann einen Strom von Schwefelw serstoffgas hindurch und destillirte ihn nach dem Erwärmen Abfiltriren mit einer bestimmten Menge Kali aus einer Ret Das Product, welches bei der Destillation überging, hatte Geruch des Tabaksrauches, war ausserordentlich scharf, und wie der Verfasser sagt, es alkalisch war, so vermuthete dass es sich nur vermittelst des Ammoniaks verflüchtige, von der Zersetzung eines in dem Tabak enthaltenen Ammoni salzes herrühre, weil, wenn die Flüssigkeit einen Ubersc von Säure hatte, er nicht das nämliche Resultat erhielt.

Es könnte noch sein, fügt Vauquelin hinzu, dass ses Princip nur ein sehr vertheiltes Oel wäre, das eben d um einen gewissen Grad von Flüchtigkeit und die Eigensc besässe, sich im Wasser und den vegetabilischen Säuren auf lösen, wie diess bei den gewöhnlichen flüchtigen Oelen Fall ist; denn wenn man den trocknen, in Blättern zubere ten Tabak direct mit Alkohol behandelt, so erhält man au dem scharfen Principe ein braunes Oel, das beinahe ei ähnlichen Geschmack hat.

Man sieht aus dem, was wir eben gesagt haben, d der wirksame Stoff des Tabaks in dem von Vauquelin an gebenen scharfen und flüchtigen Principe enthalten ist, d aber dasselbe nicht genug untersucht worden war, um bestim Folgerungen über seine Natur und seine Eigenschaften dar abzuleiten. Allerdings hat dieser Chemiker gehörig dargeth dass die bei der Destillation übergehende Flüssigkeit alkali sei, er misst aber diese Eigenschaft dem dieselbe begleit den Ammoniak bei, und da er ohne Zweifel überzeugt w oder wenigstens es zu sein glaubte, dass es nicht anders s könne, hat er sich nicht durch andere Versuche von die Thatsache mit Gewissheit überzeugt.

Später erhielten die Herren Posselt und Reimann der über mehrere Sorten Tabak angestellten Untersuchung ebe falls diesen scharfen und flüchtigen Stoff, dem sie den Nam *Nicotin* gaben, und da sie annahmen, dass man ihm allein

wirksamen Eigenschaften dieser Pflanzen beimessen müsse, untersuchten sie ihn mit Sorgfalt, und legten ihm sehr bestimmte alkalische Eigenschaften bei, so wie das Vermögen, der Krystallisation fähige Salze zu erzeugen.

Im Jahre 1832 glaubte Robiquet in dem Artikel Tabak im Dictionnaire technologique, vor der Beschreibung der verschiedenen Manipulationen, denen man den Tabak, ehe ihn das Publicum erhält, unterwirft, einen Augenblick bei den chemischen Analysen verweilen zu müssen, die man mit dieser Pflanze vorgenommen hat. Er vergleicht Vauquelin's und der deutschen Chemiker Arbeiten mit einander, untersucht die Aehnlichkeit, die zwischen ihren Verfahrungsarten besteht, scheint Vauquelin's Meinung zu theilen, welcher das Ammoniak als die einzige Ursache der alkalischen Eigenschaften des Nicotins betrachtet, und ist der Meinung, dass man nur mit der äussersten Behutsamkeit eine Base, die nicht krystallisire, und deren Salze grösstentheils zerfliessen, unter die Zahl der Alkaloïde aufnehmen dürfe. Zuletzt äussert er den Wunsch, dass diese Base, wofern das Nicotin eine sei, der Gegenstand einer neuen Untersuchung werde.

Diese Abweichung der Meinungen und dieser einmüthig im Interesse der Wissenschaft ausgesprochene Wunsch hat uns bestimmt, die folgenden Untersuchungen vorzunehmen. Wir haben nicht eine neue Analyse des Tabaks anstellen wollen, sondern Versuche, welche darlegen sollen:

1) ob das Nicotin, oder wirksame Princip des Tabaks in dieser Pflanze schon zum voraus vorhanden sei;

2) ob es von selbst alkalisch sei, oder ob diese Eigenschaft nur von dem Ammoniak herrühre;

3) welches die relative Menge des Nicotins sei, welche die verschiedenen Tabakssorten enthalten, die bei der Fabrication des durch die Regie in den Handel kommenden in Frankreich gebraucht werden;

4) welches endlich die Folgerungen sind, welche man aus den verschiedenen Zubereitungsarten ziehen kann, denen man die Tabaksblätter vor dem Verbrauche unterwirft, und welche Resultate dieselben auf die Entwickelung des Nicotins haben können?

Zuerst ging unser Streben, um diesen Zweck zu erreichen, hin, uns eine Menge von Nicotin zu verschaffen, die hin-

reichte, um dasselbe vielfältigen Versuchen unterwerfen zu können; wir erhielten es leicht durch folgendes Verfahren:

Wir brachten 500 Grammen Rauchtabak *) in eine mit ihrem Schlangenrohre versehene Destillirblase, nebst 6 Litres Wasser und 200 Grammen Aetznatron. Anfangs wurde eine sehr mässige Wärme angewendet, nachher, als die Flüssigkeit Neigung zu Sieden zeigte, wurde das herabtröpfelnde Product in eine, ungefähr 30 bis 40 Grammen Schwefelsäure enthaltende Flasche gebracht, die um das Dreifache ihres Gewichts mit Wasser verdünnt war. Wenn wir ungefähr $2\frac{1}{2}$ bis 3 Litres Flüssigkeit erhalten hatten, hörten wir mit der Operation auf. Das Product, das man immer schwach sauer erhalten muss, lässt man in einem Sand- oder Marienbade bis auf ungefähr 100 Grammen verdampfen, darauf lässt man die Flüssigkeit erkalten, um sie von einem sich bildenden leichten Absatze zu scheiden. Hat man sie filtrirt, mit einem Uebermaase von Aetznatron vermischt und in einer kleinen gläsernen Retorte mit Vorsicht destillirt, so erhält man eine farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit, von einem ammoniakalischen, spermatischen Geruche und einem scharfen Geschmacke. Sobald man diese Flüssigkeit gesammelt hat, concentrirt man sie unter der Luftpumpe, worauf sie bald alles damit verbundene Ammoniak verliert, und in dem Gefässe einen Stoff von syrupartiger Consistenz von einer mehr oder weniger bernsteingelben Farbe zurücklässt. Nach einigen Tagen bilden sich darin kleine krystallinische Blättchen, die den Krystallen des chlorsauren Kali's gleichen. Dieses Product ist Nicotin.

Da wir uns überzeugen wollten, ob dieses Nicotin ganz frei von Ammoniak sei; so wendeten wir bei diesem Versuche das nämliche Mittel an, das wir in einem gleichen Falle bei dem Coniin angewendet hatten, welches darin besteht, dass wir zwölf bis funfzehn Stunden lang eine kleine Menge davon mit einer Chlorauflösung, oder noch besser einer Auflösung unterchloriger Säure unter einer Glocke in Berührung setzten. Enthält das Nicotin einige Spuren von Ammoniak, so bemerkt

*) Der Rauchtabak ist dem Schnupftabak vorzuziehen; er geht nicht so leicht in das Schlangenrohr über, wenn das Sieden sich zu zeigen beginnt, und hängt sich nicht so leicht an die Blase an.

man sogleich in der Mischung kleine Blasen von Stickstoffgas, die sich oben in der Glocke vereinigen. Im entgegengesetzten Falle zeigt sich keine Gasentwickelung.

*Ueber das Nicotin.*

Das Nicotin, so wie es unter der Luftpumpe nach seiner Verdampfung erhalten wird, ist rein. Die Krystalle, welche es giebt, können nur in so weit isolirt werden, wenn man mit einer nicht beträchtlichen Menge arbeitet, weil sie sonst allzu leicht Feuchtigkeit aus der Atmosphäre an sich ziehen. Indessen kann man sie ziemlich leicht auf Glasscheiben erhalten, auf deren Oberfläche man einige Tropfen Nicotin bringt, worauf man das Ganze in den luftleeren Raum stellt.

Das Nicotin ist sehr auflöslich im Aether, Alkohol, Terpenthinöl, Wasser und verdünnten Säuren. Ehe es sich mit diesen letzten Flüssigkeiten vermischt, ist es so schwer, dass es sehr deutliche Streifen zeigt. Sein specifisches Gewicht, das des Wassers zu 1000 gesetzt, beträgt 1048. Wird es in einem kleinen Platintiegel bei einer nach und nach gesteigerten und gehörig geregelten Temperatur erhitzt, so verflüchtigt es sich ganz als ein weisser sehr reizender Rauch, der an den Tabak erinnert, und lässt weder einen kohligen noch salzigen Rückstand. Dieser Dampf entzündet sich bei Annäherung eines brennenden Körpers. Das Nicotin äussert auf die Reactionspapiere sehr starke alkalische Wirkung, es sättigt die Säuren vollkommen und bildet Salze, die nach Abdampfung im luftleeren Raume mit einigen Säuren eine perlmutterartige Krystallisation, mit andern dagegen eine granulöse darbieten. Diese Salze verlieren leicht einen Theil ihrer Base wie die Ammoniaksalze und sind bei 40° sehr auflöslich in Alkohol.

Das salzsaure, phosphorsaure, schwefelsaure und oxalsaure Nicotin krystallisirt mehr oder weniger deutlich in perlmutterartigen Blättern, oder zuweilen in kleinen weissen Sternen; das salpetersaure und essigsaure schwerer; das saure gerbsaure ist im Wasser wenig auflöslich, und das saure jodsaure kaum in Alkohol. Die ersten von diesen Salzen ziehen die Feuchtigkeit stark an und haben einen höchst ätzenden Geschmack.

Das Nicotin hat kalt so zu sagen gar keinen Geruch, aber sein Dampf ist sehr beissend und reizt die Geruchsnerven, in-

dem er ziemlich deutlich an den Tabaksgeruch erinnert. Sein Geschmack, selbst wenn das Nicotin sehr verdünnt ist, scheint äusserst scharf und ätzend, und verursacht in dem hintern Theile des Mundes eine sehr starke Empfindung von Verbrennung und Erstarrung. Das Licht wirkt ziemlich schnell auf das Nicotin und giebt ihm eine braungelbliche Farbe. Mit Aetznatron erwärmt, wird es von dieser Base verändert, und es erzeugt sich ein wenig Ammoniak. Das Chlor ist auf dasselbe im kalten Zustande ohne Wirkung, ausser wenn es vielleicht mit demselben sehr lange in Berührung steht, bei Wärme giebt es ihm eine gelbe Farbe, ohne dass sich jedoch weder Stickstoff noch eine andere Gasart entwickelt. Das Nicotin in concentrirter Auflösung mit unterchloriger Säure behandelt, erzeugt einen weisslichen Bodensatz, ohne dass sich Gasentwickelung zeigt; dieselbe erfolgt dagegen sogleich, wenn das Nicotin Ammoniak enthält, oder wenn man einige Tropfen von diesem Alkali absichtlich zusetzt. Warm mit reiner Salpetersäure behandelt, erzeugt es Salpetergas; die Mischung wird gelb, verdickt sich und wandelt sich in einen orangenfarbigen bittern Stoff um, der keine Spur von Oxalsäure darbietet. Concentrirte Schwefelsäure warm in Berührung mit Nicotin gebracht, greift es nicht sogleich merklich an, allmählig nimmt es aber eine braunrothe Farbe an. Wurde diese Verbindung mit Aetznatron gesättigt, so zeigte sich das Nicotin sogleich von Neuem, und wurde es dann mit unterchloriger Säure behandelt, so gab es kein Anzeichen von Ammoniak. Gewisse Reagentien verhalten sich mit dem in Wasser aufgelösten Nicotin folgendermaasen:

Schwefelsaures Eisenoxydul bewirkt darin einen grünlichen Niederschlag, der in ockerartiges Roth übergeht.

Schwefelsaures Kupfer einen weiss-grünlichen Niederschlag, den ein Ueberschuss von Nicotin nicht wieder auflöst und nicht blau macht.

Die phosphorsaure Magnesia einen gallertartigen Bodensatz.

Das salzsaure Eisenoxyd einen ziegelfarbigen rothen Niederschlag.

Das salzsaure Goldoxydnatron einen reichlichen hellen orangenfarbigen Niederschlag.

Das salzsaure Platinoxyd einen gelben körnigen Niederschlag.

Das schwefelsaure Zinkoxyd einen flockigen Niederschlag.

Das Quecksilberchlorid einen reichlichen klumpigen Nie-
ɜrschlag.

Der Brechweinstein einen weissen Niederschlag.

Das schwefelsaure Manganoxyd schmuzig weisse Flocken.

Das essigsaure Bleioxyd einen weissen Niederschlag.

Mit der sauren schwefelsauren Thonerde erhielt man auf
ıem Uhrglase nadelförmige Krystalle von doppelt-schwefel-
ırem Nicotin.

Das salpetersaure Silberoxyd und das Quecksilbercyanür
heinen keine Wirkung auf das Nicotin zu haben.

Diese Resultate zusammengenommen zeigen, dass das
ınz von Ammoniak freie Nicotin sehr starke alkalische Ei-
ɴnschaften besitzt und dass es folglich eine Stelle unter den
ärksten Basen der organischen Natur einnimmt.

Die Schwierigkeit das Nicotin wasserfrei oder eins seiner
ılze in einem bestimmten Sättigungsgrade zu erhalten, hinderte
s, eine Elementaranalyse dieser organischen Substanz anzustellen.
dessen haben wir mehrere Versuche gemacht, die wir hier
cht anführen werden, und wir beschränken uns auf die Be-
ɜrkung, dass es eine Menge von Stickstoff enthält, welche
ɜ der andern Alkaloïde bei weitem übertrifft. Nach unsern
ɜrsuchen ist das Verhältniss zwischen dem Stickstoffe und
ıhlenstoffe in dem Nicotin wie 1 zu fast 3,7, das heisst mehr
das Doppelte des in dem Chinin und Cinchonin vorhan-
ı. Richtete sich die Sättigungscapacität nach dem Verhält-
se des Stickstoffes, den eine organische Base enthält, so würde
n sich nicht wundern, dass 100 Theile Nicotin bei nahe be-
ɜstehender Krystallisation 19 Theile Schwefelsäure sättigen,
ıs bei weitem die durch das Chinin, Cinchonin und Mor-
in u. s. w. gesättigten Mengen übersteigt. Daher kann man
ɜ Alkaloïd des Tabaks als eine sehr starke Base betrachten.

Die Wirkung des Nicotins auf die thierische Oekonomie
so stark, dass man diesen Stoff als eins der wirksamsten
fte des Pflanzenreichs ansehen kann. Man kannte schon die
ıädlichen Wirkungen des entweder als Getränk, oder als
ystier genommenen Tabaks, so wie die Art der Betäubung,
: er beim übermässigen Rauchen, Schnupfen oder Kauen
:ursacht, besonders, wenn man sich noch nicht daran ge-

wöhnt hat. Wir mussten daher starke Gründe haben zu glauben, dass alle diese giftigen Eigenschaften in einem hohen Grade sich in dem Nicotin wiederfinden würden, und wir haben uns darin nicht geirrt. Wir haben wirklich mehrere Mal Hunden und Vögeln davon gegeben, und es veranlasste in allen Fällen einen schleunigen Tod. Ein Tropfen in den Schnabel einer starken Taube gebracht, hat sie augenblicklich getödtet. Kleinere Vögel starben schon bei Annäherung einer mit Nicotin geschwängerten Röhre, und vier oder fünf Tropfen tödteten beständig ziemlich starke Hunde *).

Der Gerbstoff, der bereits als Gegengift gegen die meisten Alkaloïde bezeichnet worden ist, schien uns auch bei Vergiftungen vermittelst des Nicotins oder der Tabaksinfusionen angewendet werden zu müssen; weil er mit ihnen einen weissen, käseartigen, in Wasser sehr wenig auflöslichen Niederschlag bildet.

*Ueber das Nicotianin.*

Ehe wir zu den Versuchen übergehen, mit denen wir diese Abhandlung beschliessen wollen, müssen wir einige Worte über eine Substanz sagen, welche Posselt und Reimann auf gleiche Weise in den Tabakssorten gefunden und der sie den Namen *Nicotianin* gegeben haben. Dieser Stoff, eine Art Stearopten, wurde von diesen Chemikern nur in sehr geringer Menge erhalten, indem sie den Tabak blos mit Wasser destillirten. Er zeigt sich nach ihnen in der Gestalt einer fetten Substanz, die oben auf der Flüssigkeit schwimmt, hat einen an den Tabaksrauch erinnernden Geruch und einen aromatischen, ein wenig bittern, Gesckmack. Er ist flüchtig, im Wasser und in den verdünnten Säuren unauflöslich, in Alkohol, Aether und Aetzkali aber auflöslich.

Um uns von dem Dasein dieses Stoffes zu überzeugen, unterwarfen wir, wie die deutschen Chemiker, eine gewisse Menge trocknen, nicht zubereiteten Tabak der Destillation mit

*) Als einer von uns aus Unachtsamkeit höchstens eine Secunde ang eine sehr schwache Auflösung des Nicotins in Wasser in den Mund genommen hatte, überfiel ihn sogleich eine heftige Betäubung, die ungefähr zehn Minuten anhielt, und auf welche ein Gefühl von Schwere und ein mehrere Stunden hindurch anhaltender Kopfschmerz folgte.

Wasser. Das flüchtige, sehr durchsichtige Product hatte einen scharfen Nicotingeruch und es enthielt wirklich eine beträchtliche Menge davon; vergebens aber haben wir das in Rede stehende Stearopten aufgesucht.

Indessen, da wir die Bemerkung gemacht hatten, dass bei der Ausziehung des Nicotins aus verschiedenen Tabakssorten die concentrirten Flüssigkeiten an den Wänden der Gefässe beständig einen schmuzig grünen, und fett anzufühlenden Körper absetzten, so suchten wir ihn zu isoliren. Wir sättigten darauf alle die Flüssigkeiten mit Schwefelsäure, die uns Nicotin gegeben hatten und nur Spuren noch davon zeigten. Vermittelst dieser Sättigung erhielten wir bräunlich graue, auf der Flüssigkeit obenauf schwimmende Flocken, die wir sammelten, und nach vorgenommener Waschung mit siedendem Schwefeläther behandelten. Dieses Auflösungsmittel hat uns nach erfolgter Abdampfung nur eine fette braun grünliche Substanz als Rückstand gegeben, die mit einem weissen etwas scharfen Rauche verbrannte, im Wasser unauflöslich ist und sich im Alkohol und den ätzenden Alkalien auflöst. Diese keinen Stickstoff enthaltende Substanz, welche übrigens viel zu sehr von dem Nicotin abweicht, als dass man bei ihnen einen gemeinschaftlichen Ursprung annehmen könnte, schien uns nur ein sehr geringfügiges Interesse darzubieten.

Im Vorgehenden beabsichtigten wir nur das Nicotin zu erhalten, um es auf eine eigenthümliche Weise untersuchen und seine Natur und Eigenschaften darlegen zu können. Da aus den ihm eigenthümlichen charakteristischen Eigenschaften erhellt, dass es für sich selbst sehr alkalisch sei, so müssen wir jetzt untersuchen, ob dieses Princip wirklich im Tabak vorher existire, oder ob es das Resultat der Reaction der bei seiner Ausziehung angewendeten Alkalien sei. Wir mussten uns auch davon überzeugen, ob das Ammoniak, das sich bei der Gährung des Tabaks entwickelt, nicht als die Ursache seiner Erzeugung angesehen werden könnte.

Wir theilen mehrere Versuche mit, die, wie wir glauben geeignet sind, einiges Licht über diesen wichtigen Punct zu werfen.

Taucht man Lackmuspapier in frischen Tabakssaft oder in einen Aufguss dieser trockenen Pflanze, so wird es sogleich

roth. Wenn es wahr ist, dass das Nicotin in der Pflanze vorhanden sei, so ist es also darin im Zustande der Verbindung mit einer im Ueberschusse vorhandenen Säure. Dieser Ueberschuss von Säure verhindert das Freiwerden des Alkaloïdes, das übrigens nicht so flüchtig wie Ammoniak ist, und nur dann, wenn dieser Ueberschuss von Säure durch ein Alkali gesättigt worden ist, bemerkt man die Anwesenheit des Nicotins. Diess findet Statt, entweder wenn das Ammoniak sich bei der Gährung des Tabaks entwickelt hat, oder wenn man zu dem frischen Safte oder den Decocten des Tabaks Kalk oder Natron hinzusetzt, oder endlich, wenn man einige frische Tabaksblätter mit ein wenig Kalk oder Aetzkali zerstampft.

Indessen giebt der Tabak bei der blossen Destillation mit Wasser zum Producte eine Flüssigkeit, die eine geringe Menge Nicotin enthält. Wahrscheinlich hängt diess aber damit zusammen, dass die Nicotinsalze eben so, wie die Ammoniaksalze durch die Wärme einen Theil ihrer Base verlieren und dass sie desto mehr davon verlieren, je mehr sie sich dem Zustande der Neutralität nähern. Diess ist so richtig, dass, wenn man dem natürlichen in dem Tabak enthaltenen Ueberschusse von Säure eine kleine Menge Weinsteinsäure zusetzt, man bei der Destillation weniger Nicotin erhält.

Um den Verdacht, den man etwa hegen könnte, zu benehmen, dass die starken Alkalien die einzige Ursache der Erzeugung des Nicotins seien, haben wir, wie bei unsern Versuchen mit Schierling, mehrere Sorten Tabak mit einem grossen Ueberschusse von reiner Magnesia destillirt, und beständig Nicotin erhalten, das nach erfolgter Abdampfung im luftleeren Raume von Ammoniak frei war und sehr bestimmte alkalische Eigenschaften hatte.

Der Gerbstoff hat uns gleichfalls ein Mittel dargeboten, diesem Einwurfe zu begegnen. Indem wir die ihm zukommende Eigenschaft benutzten, mit Nicotin einen reichlichen klumpigen Niederschlag zu bilden, behandelten wir frischen Saft und Decocte des Tabaks mit diesem Agens. Der aus gerbsaurem Nicotin bestehende Niederschlag wurde bei Wärme vermittelst eines Ueberschusses von essigsaurem Bleioxyd zersetzt, sodann filtrirt und der Ueberschuss von Blei, den die Flüssigkeit enthalten konnte, entweder durch Schwefelwas-

serstoff oder schwefelsaures Natron, entfernt. Die Flüssigkeit darauf concentrirt und mit kohlensaurem Kalk vermischt, nachher bis zur Trockne abgedampft, wurde wieder mit Schwefeläther behandelt, der eine beträchtliche Menge Nicotin gab, das alle oben angegebene Eigenschaften besitzt.

Man sieht also aus diesen Versuchen, dass man weder der Gegenwart der starken Alkalien, wie Kali und Natron sind, noch der des Ammoniaks die Bildung des Nicotins beimessen kann, weil man es in dem nicht gegohrnen Tabak findet, und dass man nach der Wirkung des Gerbstoffes auf den Saft von grünem Tabak nicht mehr die Anwesenheit von Ammoniaksalzen zu befürchten braucht, denn diese Salze werden durch die Waschungen des fast unauflöslichen gerbsauren Nicotins weggenommen.

Also ist das Nicotin wirklich im Tabak zum voraus vorhanden, und das Ammoniak scheint uns nach der Meinung Robiquet's nur wegen seiner grossen Flüchtigkeit fähig, ihm als Vehikel zu dienen, wenn die Säure, die von Natur damit verbunden ist, und die es vermöge ihres Vorwaltens fixirt, gesättigt worden ist.

Die Gährung, der man die Tabakssorten unterwirft, scheint zur Bildung des Nicotins ebenfalls nicht beizutragen, denn die Menge dieser Base, die aus den durch die Regie ins Publicum kommenden Tabakssorten gezogen wurde, war beständig bei weitem nicht so gross als die aus Tabaksblättern erhaltene, welche nur einer einmaligen Zubereitung unterworfen wurden.

Nicht unwichtig war es zu untersuchen, ob die am meisten geschätzten Tabakssorten auch das meiste Nicotin geben. Als wir zu diesem Zwecke durch Vermittelung des Herrn Robiquet von der Tabaksverwaltung sieben Proben von verschiedenen Tabakssorten erhalten hatten, die bei der Fabrication gebraucht werden und noch gar nicht zubereitet worden waren, unterwarfen wir sie einer vergleichenden Untersuchung, um daraus Nicotin zu erhahten. Folgende Tabelle zeigt die relative Menge dieser auf 1000 Grammen von jeder Probe erhaltenen Base:

| Tabakssorten. | Angewandte Menge. | Erhaltenes Nicotin. |
|---|---|---|
| | | Grammen. |
| Cuba | 1000 Grmm. | 8,64 |
| Maryland | 1000 — | 5,28 |
| Virginien | 1000 — | 10,00 |
| Ile-et-Vilaine | 1000 — | 11,20 |
| Lot | 1000 — | 6,48 |
| Nord | 1000 — | 11,28 |
| Lot-et-Garonne | 1000 — | 8,20 |
| Rauch- und Schnupftabak | 1000 — | 3,86. |

Nach diesen Versuchen hatte man allen Grund zu glauben, dass die Qualität der Tabakssorten nicht ausschliesslich von der Menge des darin enthaltenen Nicotins abhängt, und wahrscheinlich ist es bei ihnen eben so, wie bei den Weinen, von denen die besten nicht immer die reichhaltigsten an Alkohol sind. Das Nicotin wird in gewissen Tabakssorten von einem besondern nicht festzuhaltenden Principe begleitet, das eine Art von Bouquet ausmacht, durch welches ein Tabak vor dem andern den Vorzug hat.

Ausserdem sieht man aus diesen vergleichenden Resultaten, welche den absoluten Gehalt an Nicotin von verschiedenen Tabakssorten angeben, die in ganz entgegengesetzten Gegenden eingeerntet worden sind, dass der zubereitete und der Gährung unterworfene Tabak weit weniger als alle andern Sorten reich an Nicotin ist. Diess erscheint um so überraschender, da die Kraft und der scharfe Geschmack des zubereiteten Tabaks bei weitem denen anderer Sorten überlegen sind, und da nach der Meinung von Personen, welche der Ansicht sind, dass die Gährung zum Zwecke habe, das Nicotin in dem Tabak entweder zu erzeugen oder zu entwickeln, ein Recht hatte zu glauben, dass die der Gährung unterworfen gewesene Sorte, wenn übrigens alles andere gleich war, mehr als die andern davon enthalten müsse.

Indessen will ich diese Anomalie auf eine einfache Weise zu erklären suchen. Das sich während der Gährung des Tabaks erzeugende Ammoniak trägt eines Theils dazu bei, den

mit dem Nicotin verbundenen Ueberschuss von Säure zu sättigen und diese Base in Freiheit zu setzen; andern Theils ihr Ausströmen zu erleichtern, indem es ihr gewissermaassen als Vehikel dient. Endlich, wenn die Gährung allzu lange angehalten hat, so ist das Nicotin unter dem Einflusse der Luft von selbst fähig, sich zum Theil in Ammoniak zu verwandeln, so dass man sich nicht mehr wundern darf, wenn die zubereiteten Tabakssorten weniger Nicotin als die nicht zubereiteten Blätter enthalten.

Im Jahre 1829 und 1830 stellte Dr. Edmund Davy auf Ersuchen der königlichen Societät zu Dublin Versuche zu dem Zwecke an, um den verhältnissmässigen Werth des irländischen und virginischen Tabaks aufzufinden und zu untersuchen, ob die Wurzeln Nicotin enthielten oder nicht. Einer der Schlüsse seiner Abhandlung war, dass die Wurzeln des in Irland eingeernteten Tabaks 4 bis 5 Procent Nicotin enthielten. Diess Verhältniss schien uns so übertrieben, dass wir diese Versuche mit Wurzeln von Tabak, der in der Ecole de Pharmacie zu Paris angebaut worden war, wiederholen zu müssen glaubten, indem wir wohl überzeugt waren, dass die Verschiedenheit der Localitäten keinen grossen Einfluss auf die Quantität des Productes haben könnte. Dessen ungeachtet waren wir nicht wenig erstaunt, in den von uns behandelten Wurzeln nur eine sehr geringe Menge von Nicotin zu finden, die so sehr unter der von Herrn Davy angegebenen war, dass wir keinen Anstand nehmen, zu glauben, dass das von ihm erhaltene und als reines Nicotin angesehene Product nur eine verdünnte Auflösung dieser Base gewesen sei. Unsere Annahme wird noch dadurch bestätigt, dass in dem Auszuge seiner Abhandlung, der von Herrn Planche in das Journal de Pharmacie, Januar 1836, aufgenommen worden ist, der Verfasser nichts von dem Zustande der Concentrirung erwähnt, in dem er das Nicotin erhalten hat, dass er sein specifisches Gewicht nicht angiebt, und dass alle seine Versuche nur mit einer wässerigen Auflösung dieses Alkaloïdes scheinen angestellt worden zu sein.

### Folgerungen.

Aus diesen Versuchen geht also Folgendes hervor:

1) Dass das Nicotin eine sehr starke und höchst giftige or-

ganische Base ist, der man, wenn nicht die Qualität, zum wenigstens die reizende Wirkung des Tabaks beimessen muss.

2) Dass diese Base, in den Blättern zum voraus vorhanden, und in sehr kleiner Menge auch in den Wurzeln des Tabaks mit einer in Ueberschuss vorhandenen vegetabilischen Säure verbunden ist, und die um sie zu isoliren angewendeten Verfahrungsarten zu ihrer Bildung nicht beitragen.

3) Dass das Ammoniak dazu beiträgt das Nicotin flüchtiger zu machen und dem Tabak folglich Kraft zu geben, indem es die zurückgehaltene Säure sättigt und ihr so zu sagen als Vehikel dient.

4) Endlich dass, wenn in den durch die Gährung zubereiteten Tabakssorten das Nicotin mehr als in denen entwickelt scheint, die dieser Operation nicht unterworfen wurden, diess darum der Fall ist, weil es frei wird, denn es ist durchaus nicht eben so viel darin, weil das Ammoniak beständig eine gewisse Menge mit sich wegführt, und weil selbst die Luft dazu beitragen kann, einen Theil davon zu zersetzen, wenn die Gährung zu lange anhält. Hieraus erklärt sich die ausserordentliche Sorgfalt, welche die Tabaksfabricanten auf diese Operation verwenden.

---

## II.

## *Ueber den Indigo.*

(L'Institut No. 189. December 1836. S. 425.)

In der Sitzung der Pariser Akademie vom 19ten Decemb. 1836 las Herr Dumas eine Abhandlung über die Natur des Indigo und über die wahre Zusammensetzung einiger Producte vor, die aus ihm entstehen.

Herr Dumas hat schon vor funfzehn Jahren eine Analyse des Indigo angestellt; vor fünf Jahren hatte er sie wieder vorgenommen; diese Untersuchungen hatten ihn aber nicht befriedigt. Er nahm sie daher wieder von Neuem vor einem halben Jahre vor, und das Resultat derselben macht den Gegenstand gegenwärtiger Abhandlung aus.

Der blaue Farbstoff des Indigo besteht aus Kohlenstoff,

Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff in den von Herrn Dumas bereits angegebenen Verhältnissen, wie sie folgende Zahlen darstellen:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff . . . | 73,0 |
| Wasserstoff . . . | 4,0 |
| Stickstoff . . . . | 10,8 |
| Sauerstoff . . . | 12,2 |
| | 100,0. |

Da neue Analysen bewiesen haben, dass diese Verhältnisse genau waren, so hat er durch ein gewisses Verfahren den Werth des chemischen Aequivalentes des Indigo zu bestimmen gesucht, um eine Base zu haben, welche gestattete, diese Zahlen durch eine Formel auszudrücken.

Man weiss, dass sich der Indigo in Schwefelsäure auflöst; dass die so erhaltene Auflösung mit den Mineralbasen blaue Salze bildet. Herr Berzelius hatte diese Salze als Lacke betrachtet, und Herr Mitscherlich angenommen, dass der Indigo dabei die Stelle des Krystallisationswassers vertrete. Herr Dumas macht sich eine andere Vorstellung davon. „Ich habe mich," sagt er, „seit lange schon überzeugt, dass ich in diesen Arten von Salzen Zusammensetzungen finden würde, die denen analog sind, welche man bei Behandlung der Schwefelsäure mit Alkohol und den Basen erhält. Kurz, ich war überzeugt, dass ich in dem Indigo einen dem Alkohol, dem Holzgeiste und den andern jetzt in diese Gruppe eingereihten Körpern analogen Stoff finden würde. Um darüber in Gewissheit zu gelangen, bedurfte es einer genauen Analyse irgend eines durch den Indigo erzeugten blauen Salzes." Trotz der Schwierigkeit, sich ein Salz dieser Art in einem hinlänglich reinen Zustande zu verschaffen, erhielt Herr Dumas, nachdem er mehr als dreissig Analysen mit Producten angestellt hatte, die alle abgesondert von einander bereitet waren, Resultate, die sich gleich genug blieben, um sagen zu können, dass der Indigo sich wie der Alkohol verhalte, in dem Sinne, dass ein Atom Indigo sich mit zwei Atomen Schwefelsäure verbindet, und auf diese Weise die blaue Säure erzeugt, welche unter dem Namen des sächsischen Blau bekannt ist, und die er Schwefelindigosäure (acide sulfindylique) nennt.

Diese Säure bildet mit dem Kali ein im Wasser auflösliches Doppelsalz, das sich in feinen und seidenartigen Flittern

krystallisirt und eine sehr dunkelblaue Farbe hat. Es erzeugt mit dem Baryt ein Salz, das bei Kälte weniger, bei Wärme mehr auflöslich ist, und dass sich aus seinen warmen Auflösungen während ihrer Erkaltung in grossen Flocken absondert. Aus der Analyse dieser beiden Salze geht hervor, dass die Formel für den Indigo durch $C_{32}$ $H_{10}$ $Az_2$ $O_2$ dargestellt werden muss. Herr Dumas findet es bemerkenswerth, dass man in dieser Formel die zwei Atome Sauerstoff wiederfindet, die sich bis jetzt in allen bekannten Alkoholen vorgefunden haben. Die Schwefelindigosäure enthält $C_{32}$ $H_{10}$ $Az_2$ $O_2$, $2SO_3$. Endlich bestehen der schwefelindigosaure Baryt und das schwefelindigosaure Kali, das zweite aus $C_{32}$ $H_{10}$ $Az_2$ $O_2$, $SO_3$ + KO, $SO_3$, und das erste aus $C_{32}$ $H_{10}$ $Az_2$ $O_2$, $SO_3$ + BaO, $SO_3$.

„Man wird mich ohne Zweifel fragen," sagt hier Herr Dumas, „ob der Indigo in diese Zusammensetzungen im natürlichen Zustande eingeht, oder ob er, wie der Alkohol in gleichem Falle, ein Atom Wasser verliert. Meine Analysen lassen diesen Punct in Zweifel. Die des Kalisalzes verträgt sich sehr wohl mit der Annahme, dass der Indigo ein Atom Wasser verliere. Dagegen bestätigt die des Barytsalzes die entgegengesetzte Meinung. Diese Ungewissheit wird, davon bin ich fest überzeugt, vor neuen angestrengten Untersuchungen verschwinden. Aber das Atomengewicht des Indigo bleibt darum nicht weniger fest bestimmt, und die Rolle, welche es in den blauen Zusammensetzungen spielt, ist darum nicht weniger auf eine bestimmte Art festgesetzt."

Behandelt man den Indigo mit Schwefelsäure, so erzeugt sich oft eine purpurfarbene, sehr schwer von dem blauen Stoffe abzusondernde Substanz. „Dieses purpurfarbene Product," fährt Hr. Dumas fort, „ist auch eine Verbindung des Indigo mit Schwefelsäure, aber der Indigo geht dergestalt modificirt dabei ein, dass die zwei Atome Indigo nur ein einziges ausmachen. Also hat diese neue Säure, diese purpurfarbene Säure, die ich Schwefelpurpursäure (acide sulfopurpurique) nannte, folgende Zusammensetzung: $C_{64}$ $H_{20}$ $Az_4$ $O_4$ + $2SC_3$. Sie bildet mit dem Kali ein purpurfarbenes Salz, das in reinem Wasser auflöslich ist und $C_{64}$ $H_{20}$ $Az_4$ $O_4$, $2SO_3$ + KO, $SO_3$ enthält."

Die Analysen des Herrn Dumas, sowohl mit Rücksicht auf dieses Salz als auch auf das blaue Salz, lassen noch unentschie-

len, ob es das doppelte Atom Indigo unverändert enthält, ob dieses beim Eingehen in das Salz ein Atom Wasser verliert. Diesen Punct wird er bei einer andern Gelegenheit erörtern.

„Da die Natur des Indigo gehörig bestimmt war," fährt der Verfasser fort, „habe ich mir von der des Productes Rechenschaft geben wollen, das sich bildet, wenn man den Indigo mit den Alkalien und reducirenden Körpern in Berührung bringt. Diess nennt man weissen Indigo, denn der Indigo wird wirklich unter diesem Einflusse entfärbt. Die directe Analyse des weissen Indigo hat mir gezeigt, dass dieser Körper aus: $C_{32}$ $H_{12}$ $Az_2$ $O_2$ besteht, das heisst, dass es sich darstellen lässt durch: $C_{32}$ $H_{10}$ $Az_2$ $O_2$ + $H_2$, wodurch es ein Indigohydrür wird, ein Wasserstoffindigo. Ich füge hinzu, dass man von einer offenbaren Analogie ganz überrascht wird, durch welche diese Formel sich der des Benzoylhydrür anschliesst. Ich habe mich in Stand gesetzt, darzuthun, ob diese Analogie wirklich gegründet sei."

„Die neue Rolle, welche ich dem Indigo anweise, verträgt sich durchaus nicht mit der Meinung, die man von der Natur der von Herrn Chevreul so gut untersuchten Säure hegt, die man Indigosäure nennt. Ich erlaube mir diesen Namen zu ändern, denn ich werde sogleich zeigen, dass diese Säure, obgleich vom Indigo hergeleitet, nicht mehr das nämliche Radical habe. Ich werde sie daher *Anilsäure* nennen.

Herr Dumas hat neue Analysen mit der Anilsäure angestellt, die sich durch $C_{28}$ $H_8$ $Az_2$ $O_9$ darstellen lässt. Es ist eine wasserfreie Säure, die bei ihrer Verbindung mit dem Silberoxyde sich als: $C_{28}$ $H_8$ $Az_2$ $O_9$, AgO darstellen lässt, und die bei ihrer Vereinigung mit dem Ammoniak ein auflösliches, krystallisirbares und $C_{28}$ $H_8$ $Az_2$ $O_9$, $Az_2$ $H_6$, $H_2$ O enthaltendes Salz erzeugt.

Folglich verliert der Indigo beim Uebergange in Anilsäure 4 Atome Kohlenstoff und 2 Atome Wasserstoff.

Die Anilsäure ist nicht das letzte Product der Wirkung der Salpetersäure auf den Indigo. Bekanntlich erhält man bei fortgesetzter Reaction ein sonst unter dem Namen Welter'sches *Bitter* bekanntes Product. Diess ist eine Säure, die der Verf. nebst Herrn Thenard mit dem Namen picrinsäure bezeichnet. Seinen neuen Versuchen zufolge enthält diese Säure: $C_{24}$ $H_4$

$Az_6$ $O_{13}$. Das picrinsaure Silber enthält: $C_{24}$ $H_4$ $Az_6$ $O_{12}$ Ag O. Das picrinsaure Ammoniak besteht aus: $C_{24}$ $H_4$ $Az_6$ $O_{13}$, $Az_2$ $H_6$, $H_2$ O. Diese Resultäte wurden durch die Analyse des picrinsauren Kali's bestätigt.

Es verliert daher die Anilsäure beim Uebergange in Picrinsäure noch 4 Atome Kohlenstoff und 4 Atome Wasserstoff.

„Ich bleibe der Ueberzeugung," sagt Herr Dumas zum Schlusse, „dass in die Zusammensetzung der Picrinsäure ein Stickstoffoxyd eingeht; ich will aber nichts darüber sagen, was sich nicht auf entscheidende Versuche stützt, und ich will mich blos auf die Darlegung der Thatsachen beschränken, die ich im Stande bin als gewiss zu betrachten."

---

# Metalle.

---

## I.

## *Ueber die Bleioxyde,*

von

Dr. Winkelblech, in Marburg *).

Die Uebereinstimmung der Oxydationsverhältnisse des Ko-
lts, Mangans und Eisens liessen mich vermuthen, dass auch
s Blei eine salzfähige Basis, aus 2 Atomen Radical und 3
tomen Sauerstoff bestehend, haben möge. Diese Vermuthung
eranlasste mich zu einer Revision der Bleioxyde überhaupt,
elche zu folgenden Resultaten führte.

### a) Das Suboxyd.

Es wurde dasselbe dadurch bereitet, dass trockenes, klee-
ures Bleioxyd in einer Glasröhre, aus der durch einen Strom
n Kohlensäure die atmosphärische Luft vertrieben war, so
nge erhitzt wurde, bis der Inhalt durchaus die grauschwarze
arbe des Suboxydes zeigte. Der erhaltene Körper hatte die
ysischen Eigenschaften, die Boussingault davon angiebt,
igte aber bei dem Reiben in einem Achatmörser einen sehr
ffallenden Metallglanz. Es ist bekannt, dass die Superoxyde
rch Reiben einen Glanz annehmen, der von dem metallischen
enig verschieden ist, welcher demnach auch den Suboxyden
zukommen schien; da jedoch die Gegenwart von metallischem
lei nach der Entstehungsweise des Präparats möglich war, so
chte ich mich durch eine Analyse von seiner Zusammensez-
ung zu überzeugen. Zu diesem Behufe wurde ein gewogenes

*) Aus den Annal. der Pharmacie. Bd. XXI, S. 21.

15*

Glaskügelchen mit kleesaurem Bleioxyd gefüllt, und dasselbe unter einem Strom von Kohlensäure durch Erhitzen vollkommen zersetzt. Nachdem der schwarze Körper unter Kohlensäure erkaltet war, wurde die Kohlensäure durch Luft aus dem Apparat verdrängt, und sein Gewicht durch die Gewichtszunahme der Glaskugel bestimmt; alsdann wurde in demselben Apparat die Reduction durch Wasserstoff vorgenommen, und das Wasser an Chlorcalcium gebunden.

Bei diesem Versuch gaben 1,452 Grm. des Suboxyds 0,016 Grm. Wasser und hinterliessen 1,430 Grm. metallisches Blei.

Wird der Sauerstoffgehalt aus dem Wasser berechnet, so fällt derselbe viel zu gering aus, und es bleibt ein Verlust von mehr als einem halben Procent, welcher bei einer Methode, die so viele Genauigkeit zulässt, wie die angeführte, zu gross ist. Ich vermuthete daher, dass das Uebermaass von Kohlensäure die Bildung von etwas Bleioxydcarbonat veranlasst habe, und konnte auch wirklich durch Behandlung des Suboxyds mit Salpetersäure ein Gas abscheiden, welches eine Barytlösung fällte. Aus diesem Grunde zersetzte ich zu einer zweiten Analyse das kleesaure Bleioxyd in einem Glaskölbchen, welches mit Quecksilber gesperrt war, aber auch das auf diese Weise erhaltene Suboxyd zeigte einen Kohlensäuregehalt, der ihm nicht anders, als durch Erhitzung bis zum Ausschmelzen des Bleis genommen werden konnte. Bei der Analyse gaben 2,900 Grm. des auf die letzte Weise bereiteten Suboxyds 0,031 Grm. Wasser und 2,860 Grm. metallisches Blei. Berechnen wir nun aus beiden Analysen die procentische Zusammensetzung dieses angeblichen Suboxyds, und vergleichen sie mit der durch Rechnung gefundenen, so erhalten wir folgende Zahlenreihen:

| | Berechnet. | Gefunden I. | Gefunden II. |
|---|---|---|---|
| 1 At. Sauerstoff | 3,718 | 0,969 | 0,949 |
| 2 At. Blei | 96,282 | 98,484 | 98,620 |
| | 100,000 | 99,453 | 99,569. |

Hieraus folgt, dass die schwarze Substanz noch nicht den dritten Theil des Sauerstoffs enthält, den sie enthalten müsste, um die angeführte Zusammensetzung zu haben. Um die Richtigkeit der Analyse zu beweisen, stellte ich noch folgenden entscheidenden Versuch an: Es wurde eine gewogene Quantität der grauen Masse in einem Probierglas über der Lampe so

lange erhitzt, bis sie vollkommen zu Blei und Bleioxyd zusammen geschmolzen war, und das Gewicht des erhaltenen Bleikorns bestimmt, welches nach der Formel $Pb_2O$ nicht mehr als die Hälfte des Bleigehaltes oder 48 p. C. betragen darf. So wenig genau dieser Versuch ist, so sicher entscheidet er die Frage, ob das erhaltene Metall mehr als 48 p. C. beträgt, indem die Menge desselben durch eine theilweise Oxydation in Berührung mit der Luft, so wie auch sein Verhalten sich nicht vollkommen zu einem Korne zu vereinigen, sein Gewicht nur vermindern, aber nicht vermehren kann. Bei einem ersten Versuch, bei dem ziemlich grosse Bleikügelchen sich nicht mit dem Hauptkorn vereinigt hatten, also auch nicht mit gewogen werden konnten, gaben 3,664 Grm. Substanz 2,091 Grm. Blei, was 57 p. C. entspricht. Bei einem zweiten Versuch, bei dem sich das Blei besser, aber noch lange nicht vollkommen vereinigt hatte, lieferten 2,165 Grm. Substanz ein Korn von 1,473 Grm., was 68 p. C. entspricht. Aus den angeführten Analysen folgt, dass bei der Zerstörung des kleesauren Bleioxyds, kein Suboxyd, sondern ein Gemenge von metallischem Blei und kohlensäurehaltigem Bleioxyd entsteht, also der Vorgang als ein unvollständiger Reductionsprocess zu betrachten ist. Da das Blei in dem metallischen Zustande und so sehr fein zertheilt in der schwarzen Masse enthalten ist, so folgt daraus, dass das Kohlenoxyd der Kleesäure das Bleioxyd schon bei einer Temperatur, die bedeutend unter dem Schmelzpunct des Bleies liegt, zu reduciren vermöge, also auch das Quecksilber gegen die Angaben von Boussingault der grauen Substanz Blei entziehen müsse. Auf die Reduction des Bleioxyds durch Kohlenoxyd oder Wasserstoff werden wir später zurückkommen, und über das Verhalten des Quecksilbers stellte ich folgende Versuche an. Wird Quecksilber mit der schwarzen Substanz zusammen gebracht, so adhärirt es nicht daran wie an metallischem Blei, sondern bildet Tropfen, weil das vorhandene Bleioxyd, welches zum Quecksilber gar keine Adhäsion zeigt, so innig mit dem Blei gemischt ist, dass es dasselbe gegen den Angriff des Quecksilbers verhüllte; werden aber beide heftig geschüttelt oder gerieben, so findet eine, wiewohl langsame, Amalgamation Statt.

Um sich auf eine einfache Weise kohlenfreies und über-

haupt ganz reines Blei zu verschaffen, ist es zweckmässig, das kleesaure Bleioxyd in einem hessischen Tiegel schwach roth zu glühen. Das Bleioxyd setzt sich in und an den Wandungen des Tiegels fest, und das Blei vereinigt sich zu einem Korn, der Verlust durch Bildung von Oxyd beträgt nicht ganz $\frac{1}{3}$ des vorhandenen Metalls. Der graue Körper, welcher durch Erhitzen des Bleies an der Luft sich bildet, wurde auf dieselbe Weise untersucht, und zeigte sich ebenfalls als ein Gemenge von Bleioxyd mit Blei in veränderlichen Mengeverhältnissen.

Da das Bleisuboxyd eines der wohlcharakterisirtesten Suboxyde ist, so veranlasste mich diess zu einer quantitativen Untersuchung dieser Classe von Körpern überhaupt, deren Resultate ich später mittheilen werde.

### b) Das Bleioxydhydrat.

Die Analyse einer höhern Oxydationsstufe des Bleies, welche jedoch im Verlaufe der Arbeit als unrichtig erkannt wurde, liess mich vermuthen, dass sich das Bleioxyd mit dem Hydrate des Oxyds zu vereinigen vermöge, und gab die Veranlassung zur Wiederholung der Analyse des letzteren, dessen Wassergehalt verschieden, zu einem halben und einem ganzen Atome angegeben wird. Ich bereitete das Hydrat auf die gewöhnliche Weise, indem ich den Bleisalpeter mit Aetzkali fällte, und das erhaltene basische Nitrat mit einer starken Quantität freier Kalilösung digerirte. Das Hydrat wurde durch Kochen mit Schwefelsäure und etwas Indigotinctur auf einen Gehalt an Salpetersäure geprüft, aber es konnte auf keine Weise eine Entfärbung des Indigs bewirkt werden. Um das Wasser zu bestimmen, wurde das Hydrat bei 100° getrocknet, und in dem Platintiegel bis zu dem Schmelzen des Bleioxyds erhitzt, wobei 1,844 Grm. der Substanz 0,057 Grm. an Gewicht verloren. Wird der Gewichtsverlust als Wasser berechnet, so erhält man eine Wassermenge, welche am nächsten mit der Formel $2PbO + H_2O$ aber doch nicht hinreichend, übereinstimmt. Aus diesem Grunde wollte ich bei einer zweiten Analyse das Wasser nicht durch den Verlust bestimmen, und nahm die Glühung in einem Glaskölbchen, was mit einem Chlorcalciumröhrchen in Verbindung gesetzt war, vor; kaum aber begann die Zersezzung, als sich der Apparat mit einem rothen Glase erfüllte,

und auch die Bildung von Mennige bemerkbar wurde. 1,862 Grm. der Substanz lieferten 1,798 Grm. Bleioxyd, von den flüchtigen Zersetzungsproducten aber wurden von dem Chlorcalcium nur 0,043 Grm. zurückgehalten, und fand demnach ein Verlust von 0,021 Grm. Statt. Es zeigt diese Erscheinung, dass der untersuchte Körper kein Hydrat, sondern ein basisch salpetersaures Salz gewesen, dessen Salpetersäure nicht durch Schwefelsäure abgeschieden werden konnte.

Da ich nun vermuthete, bei der oben angeführten Bereitungsmethode seien die Bedingungen zur Bildung des Hydrats noch nicht vollkommen genug gegeben gewesen, so wiederholte ich die Bereitung desselben auf folgende Weise. Es wurde eine Lösung von 3 Atomen Kali bis zum Kochen erhitzt, hierauf langsam eine heisse Lösung von 1 Atom Bleisalpeter zugesetzt; der Niederschlag fing erst gegen das Ende der Operation an beständig zu bleiben, und enthielt kaum die Hälfte des vorhandenen Bleioxyds. Er wurde auf das sorgfältigste ausgewaschen, und dann durch Glühen in einem Kölbchen auf einen Salpetersäuregehalt geprüft, welcher sich eben so gut als bei dem vorhergehenden darin vorfand, wie diess der Geruch und die Farbe der sich entbindenden salpetrigen Säure bewies. Hieraus folgt, dass auf nassem Wege die Salpetersäure dem Bleioxyd nicht vollkommen entzogen werden kann, dass aber das entstehende basische Salz, wenn man seinen Gewichtsverlust bei dem Glühen blos als Wasser annimmt, leicht auf die Existenz eines Bleioxydhydrats mit 2 Atomen Base schliessen lässt, wie aus folgender Vergleichung der gefundenen und berechneten Zahlen hervorgeht.

| | Berechnet. | Gefunden I. | Gefunden II. |
|---|---|---|---|
| 2 At. Bleioxyd | 96,125 | 96,909 | 96,562 |
| 1 At. Wasser | 3,875 | 3,091 | 3,438. |

Um nun noch ein Bleioxydhydrat zu erhalten, versuchte ich die Anwendung eines Bleisalzes mit einer schwächern Säure, und zersetzte zu diesem Behuf essigsaures Bleioxyd durch Aetzkali bei verschiedenen Temperaturen, und in verschiedenen Mengenverhältnissen, woraus sich im Allgemeinen ergab, dass die vollkommene Entfernung der Säure von der Temperatur, und nicht von einem allzu grossen Ueberschusse des Kali's abhänge; es wurde nämlich bei allen Temperaturen unter der

Siedhitze ein weisser Niederschlag, wenn aber beide Flüssigkeiten siedend vermischt wurden, ein röthlich gelber Niederschlag erhalten. Ich bereitete eine Quantität des weissen Körpers bei einer Temperatur, die dem Siedepunct nahe war, und wandte das Kali dabei in einem grossen Ueberschuss an; der erhaltene Niederschlag musste also nothwendig das Hydrat des Bleioxyds sein, wenn es sich auf diesem Wege überhaupt bereiten liesse, da bei einer um wenige Grade höheren Temperatur, auch bei einer geringeren Menge des Fällungsmittels, das wasserfreie Oxyd ausgeschieden wird. Der weisse Niederschlag konnte mit Schwefelsäure erhitzt werden, ohne dass sich Dämpfe von Essigsäure entbanden; wurde er aber unter Luftausschluss geglüht, so entwickelte sich eine empyreumatische Flüssigkeit und es hinterblieb ein Gemenge von Bleioxyd und metallischem Blei, welches letztere durch Reiben in dem Achatmörser deutlich Metallglanz annahm. Hieraus geht hervor, dass auch dieser Niederschlag ein basisches Salz sei, welches ebenso wie das salpetersaure, wahrscheinlich seiner Unlöslichkeit wegen, der Einwirkung der Schwefelsäure widerstand.

Die angeführten Versuche machen es sehr wahrscheinlich, dass kein Hydrat des Bleioxyds existirt, um so mehr, da wir in der Folge sehen werden, dass auch die Superoxyde des Bleies sich nicht wie andere Superoxyde mit Wasser verbinden. Indessen wäre es möglich, dass das Bleioxydhydrat sein Wasser ähnlich wie das Kupferoxyd schon unter 100° abgeben, und nur deswegen nicht aus den salpetersauren und essigsauren Salzen abgeschieden werden könne, weil bei diesen die Trennung der Säuren durch Kali erst auf eine über dem Zersetzungspunct des Hydrats liegende Temperatur falle, während es andere Säuren geben könne, die ein anderes Verhalten zeigten.

Das wasserfreie Bleioxyd erhält man am zweckmässigsten, wenn man 1 Atom Bleizucker und 1½ Atom Aetzkali, jedes in seinem 10fachen Gewichte Wasser gelöst, kochend zusammen mischt. Es stellt ein zartes, aus sehr glänzenden Metallflimmern bestehendes Pulver dar, das ganz dieselbe röthliche Farbe wie die Bleiglätte hat, bei welcher der krystallinische Zustand durch Schmelzung hervorgebracht ist. Dieses Bleioxyd lässt sich durch Kohlenoxyd oder Wasserstoff bei einer Tem-

peratur, die nicht viel über dem Siedepunct des Wassers liegt, reduciren, wobei das Metall ganz die Gestalt des Oxyds behält und glänzende Metallflitter darstellt. Auf solche Weise zertheiltes Blei erhält sich an trockner Luft lange unverändert, oxydirt sich aber in feuchter Luft langsam zu Bleioxyd, welches gleichzeitig Kohlensäure anzieht; es kann bis auf ungefähr 70° erhitzt werden, ohne sich zu verändern, bei höherer Temperatur entzündet es sich und verbrennt unter sehr schwachem Erglühen zu gelbem Bleioxyd. Es zeigt also aus fein krystallisirtem Bleioxyd reducirtes Blei ganz dieselben Eigenschaften, wie das durch Zersetzung des kleesauren Bleioxyds erhaltene, mit Ausnahme des Metallglanzes, welches das letzte erst bei dem Reiben annimmt; wendet man aber gelbes Bleioxyd, welches noch viel feiner zertheilt ist, bei der Reduction mit Wasserstoff an, so erhält man ebenfalls das Blei als ein grauschwarzes, glanzloses Pulver.

Das gelbe Bleioxyd gewinnt man am schönsten von blassgelber Farbe, wenn fein gepulvertes kleesaures Bleioxyd in einer heissen Porcellanschale bis zur vollständigen Zersetzung umgerührt wird.

### c) Das Bleisesquioxyd.

Um ein Sesquioxyd des Bleies zu erhalten, wandte ich eine Reihe von Reductionsmitteln bei verschiedenen Temperaturen auf das Bioxyd des Bleies an, ohne dass es mir gelungen wäre, eine solche theilweise Reduction zu bewirken; weshalb ich die Beschreibung dieser Versuche übergehe.

Da es nun nicht gelang, dem Bioxyde ein halbes Atom Sauerstoff wegzunehmen, so versuchte ich durch Oxydationsmittel dem Bleioxyde ein halbes Atom Sauerstoff zuzufügen, was mir auch durch Anwendung des chlorigsauren Natrons vollkommen gelang. Bringt man chlorigsaures Natron in die Lösung eines Bleisalzes, so entsteht ein röthlich gelber Niederschlag, der durch Erhitzen der Flüssigkeit oder durch lange Einwirkung einer sehr concentrirten Lösung des chlorigsauren Natrons in Braun umgeändert wird. Es wurde eine Quantität des röthlichen Niederschlages gesammelt und auf seine Zusammensetzung geprüft; eine Lösung von Kleesäure entwikkelte Kohlensäure, in Aetzkali war er durchaus unauflöslich,

Salpetersäure löste ihn unter Ausscheidung von Bioxyd theilweise auf, aber die Lösung zeigte bei einem Versuch mit Silber einen bedeutenden Chlorgehalt.

Das Verhalten des gelben Niederschlages gegen die concentrirte Lösung von chlorigsaurem Natron, die ihn allmählig dunkler färbt, so wie die Gegenwart des Chlors liess mich vermuthen, dass er als ein Gemenge von basischem Chlorblei mit etwas braunem Bleioxyd zu betrachten sei, wogegen jedoch das Verhalten des Aetzkali's sprach, welches das basische Chlorblei mit Hinterlassung des Bioxyds hätte auflösen müssen. Hieraus ging hervor, dass, wenn der gelbe Körper eine besondere Oxydationsstufe enthalte, dieselbe nur dadurch isolirt erhalten werden könne, dass bei ihrer Entstehung das Chlor durch eine kräftigere Affinität gefesselt, und der Körper gleich nach seiner Entstehung der ferneren Einwirkung des chlorigsauren Salzes entzogen wurde. Die Unlöslichkeit des gelben Körpers in Aetzkali machte die Herbeiführung dieser Bedingungen möglich. Es wurde salpetersaures Bleioxyd so lange mit Aetzkali versetzt, bis der entstandene Niederschlag vollkommen gelöst war, und alsdann mit chlorigsaurem Natron die klare Lösung gefällt; der erhaltene Niederschlag zeigte dieselbe Farbe, war aber frei von Chlor, erhielt jedoch eine sehr geringe Menge Salpetersäure, was bei der quantitativen Untersuchung desselben gefunden wurde; er wurde nämlich durch Glühen in Bleioxyd und Sauerstoff zerlegt, und es zeigte sich dabei das Quecksilber in dem Gasmesser etwas angegriffen, so wie auch das Gasvolumen etwas grösser, als es nach der Rechnung sein konnte.

Um das Sesquioxyd vollkommen rein zu erhalten, verfährt man am zweckmässigsten auf folgende Weise: Es wird eine Lösung von Bleizucker so lange mit Kalilösung versetzt, bis sie deutlich alkalisch reagirt, alsdann entfernt man das essigsaure Kali von dem entstandenen Niederschlag und schüttelt denselben bis zu seiner vollkommenen Aufnahme mit Kalilösung. Die so erhaltene Lösung wird mit chlorigsaurem Natron oder Kali ohne Erwärmung vermischt, und es fängt alsbald an, ein gelber Niederschlag sich zu erzeugen, der sich schnell zu Boden setzt, und nach dem Auswaschen und Trocknen eine etwas mehr ins Rothe gehende Farbe annimmt. Es ist dabei

zu berücksichtigen, dass das chlorigsaure Alkali nicht durch Fällung des Chlorkals mit kohlensaurem, sondern mit ätzendem Alkali bereitet werden muss, weil in dem ersten Falle etwas Kalkerde gelöst bleibt, die bei dem Vermischen mit dem bleioxydhaltigen Kali niederfällt, und das Bleioxyd verunreinigt.

Die Eigenschaften des erhaltenen Bleioxyds sind folgende: Es stellt ein zartes, nicht krystallinisches Pulver dar, dessen Farbe röthlich gelb ist und mit der der Bleiglätte Aehnlichkeit hat, ohne den Glanz derselben zu zeigen. Es hält bei dem Trocknen die Feuchtigkeit sehr stark zurück, und verliert sie erst vollständig bei einer Temperatur, die nicht weit von seinem Zersetzungspunct entfernt liegt, so dass ich anfänglich glaubte, es vermöge sich chemisch damit zu verbinden, und viele quantitative Versuche zur Bestimmung des Wassergehaltes damit anstellte. Wurde es über Schwefelsäure getrocknet, so zeigte es einen Wassergehalt, der ziemlich nahe mit der Formel $2PbO_2 + (2PO + H_2O)$ übereinstimmte, da aber das Oxyd, wenn es bei höheren Temperaturen getrocknet wurde, ein allmähliges Abnehmen des Wassergehaltes zeigte, so war diess ein Beweis gegen eine bestimmte chemische Verbindung. Es verhielt sich nicht als Salzbasis; Kleesäure sowohl als Ameisensäure reducirten es unter Erhitzung und sehr heftiger Gasentbindung zu Oxyd; Salpetersäure, Schwefelsäure, Kieselflusssäure und Essigsäure schieden meist schon ohne Erwärmung unter Bildung von Bleioxydsalzen braunes Superoxyd aus, nur Salzsäure deutete, wiewohl wenig, auf eine basische Natur des Oxydes hin, indem sie dasselbe in der Kälte zu einer gelben Flüssigkeit auflöste, aus der durch Alkalien wieder das gelbe Oxyd ausgeschieden werden konnte, die aber nach wenigen Minuten von selbst in Chlor und Chlorblei zerfiel; auch durch doppelt schwefelsaures Kali gelang es mir nicht, eine Bildung von Bleialaun zu bewirken. Zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes wurde es in einem Glasröhrchen bis zu dem Schmelzen erhitzt, und aus dem beobachteten Volumen des Sauerstoffs dessen Gewicht berechnet. Da das vollkommene Trocknen des Oxyds sehr schwierig war, so wurde das Gas durch ein Chlorcalciumröhrchen in die Maassröhre geführt, um jede Spur von hinterbliebenem Wasser zu absorbiren; 3,878 Grm. Substanz lieferten bei der Analyse 3,732 Grm.

Bleioxyd und 101 Cubikcentimeter Gas bei 332 Lin. Bar. um 20° Cels. Wird aus dem Gasvolum das Gewicht des Sauerstoffs berechnet, so beträgt dieses 0,132 Grm.; es enthielt demnach die angewandte Substanz 3,864 Grm. wasserfreies Oxyd, und 0,014 Grm. hygroskopische Feuchtigkeit, welche von dem Chlorcalcium absorbirt wurde. Bei einem zweiten Versuch gaben 3,557 Grm. Substanz 3,424 Grm. Bleioxyd und 92 Cbc. Sauerstoff bei 332 Lin. Bar. und 17° Cels., was nach der Reduction 0,012 Grm. Sauerstoff entspricht, es waren also 0,012 Grm. Wasser vorhanden. Berechnen wir aus diesen Angaben nach Abzug des Wassers die procentische Zusammensetzung, so stimmt dieselbe nahe mit der nach der Theorie berechneten überein.

| | Berechnet. | Gefunden I. | Gefunden II. |
|---|---|---|---|
| 2 At. Bleioxyd | 96,5396 | 96,584 | 96,479 |
| 1 At. Sauerstoff | 3,4604 | 3,416 | 3,521. |

Demnach besteht dieses Bleioxyd aus 89,619 p. C. Blei und 10,381 p. C. Sauerstoff und bekommt die Formel: $Pb_2O_3$.

Ein Versuch, den ich über die Zusammensetzung der Mennige anstellte, gab das von Dumas gefundene Resultat; es ist demnach keinem Zweifel unterworfen, dass diese durch $PbO + Pb_2O_3$ bezeichnet werden muss.

d) Das Bioxyd.

Wird das Bioxyd durch Kochen mit chlorigsaurem Natron bereitet, so hat dasselbe eine etwas hellere Farbe als das aus der Mennige erhaltene, hat aber genau dieselbe Zusammensetzung, wie mich ein angestellter quantitativer Versuch lehrte; chemisch gebundenes Wasser ist ebenfalls nicht darin enthalten, indem nach dem Trocknen im Wasserbad nur noch etwas über ein halbes Procent desselben zurückblieb.

Seine Bereitung durch chlorigsaures Natron ist ergiebiger, als die aus der Mennige, und verdient deshalb den Vorzug vor der letzteren. Man fügt einer kochenden Lösung von Bleizucker so lange gelöstes, chlorigsaures Natron zu, als ein Niederschlag entsteht; derselbe enthält ausser dem Bioxyd noch eine geringe Menge von Chlorblei, und muss zu dessen Entfernung, nachdem die überstehende Flüssigkeit abgegossen worden, mit etwas Salpetersäure gekocht werden.

Aus den angeführten Versuchen geht überhaupt hervor, die Reihe der Oxydationsstufen des Bleies ganz mit der Eisens, Kobalts und Mangans übereinstimmt; dass aber sämtliche Bleioxyde die Eigenthümlichkeit zeigen, sich nicht mit Wasser zu verbinden, wodurch sie sich von anderen analogen Verbindungen unterscheiden.

---

## II.

## *Ueber die Verbrennung einiger Metalle durch Schwefel,*

von

Dr. Winkelblech *).

Eine Reihe von Versuchen, die ich anstellte, um die Analogie des Verbrennungsprocesses durch Schwefel mit dem durch andere zündende Elemente kennen zu lernen, führten zu Resultaten, welche zu verschiedenen Vergleichungen in dieser Beziehung zwischen Schwefel und Sauerstoff Veranlassung gaben.

a) Verhalten des Schwefels zum Kupfer.

Die Affinität aller unzerlegten Körper zum Sauerstoff erwacht im Durchschnitt bei einer höheren Temperatur, als diess bei dem Chlor der Fall ist; und wenn wir von der langsamen Verbrennung des Phosphors und einiger leichten Metalle abstrahiren, so findet keine Verbrennung durch Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur Statt, während dem das Chlor sich schon bei der Eiskälte mit vielen Körpern unter lebhaften Feuererscheinungen vereinigt, wie diess bei dem Arsen, Antimon und vielen anderen der Fall ist. Der Schwefel scheint in dieser Beziehung zwischen dem Chlor und dem Sauerstoff zu stehen, indem bei ihm die Affinität zu den Metallen, sei es nun, dass die Verbindung mit oder ohne Feuererscheinung vor sich geht, meist bei Temperaturgraden erwacht, die wenig über den Schmelzpunct des Schwefels fallen, und nur bei wenigen Körpern, wie bei dem Zink und Eisen, Rothglühhitze erforderlich ist.

Das Kupfer macht von dieser Regel eine auffallende Aus-

*) Aus den Ann. d. Pharmacie. Bd. XXI, S. 34.

nahme, indem es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur dem Schwefel und zwar unter lebhafter Feuererscheinung vereinigt; auch bietet dasselbe durch diese Erscheinung den ersten Fall einer Vereinigung zweier vollkommen starrer Körper dar.

Es ist erforderlich, um die Vereinigung beider Körper zu bewirken, dass sie in dem höchst fein zertheilten Zustand neben einander gelagert werden. Um das Kupfer in einem solchen Zustande zu erhalten, bereitet man kohlensaures Kupferoxyd, und treibt aus demselben die Säure durch Glühen aus, wodurch es in dem höchsten Grade aufgelockert wird. Dieses aufgelockerte Oxyd wird mit Wasserstoff reducirt und liefert dann ein so feines Metallpulver, dass es von dunkelrother Farbe erscheint.

Werden 2 Atome dieses Metallpulvers und 1 Atom Schwefelmilch abgewogen, über Schwefelsäure getrocknet, und in einer Reibschale mit Vermeidung eines Druckes, der eine Erhizzung hervorbringen könnte und mit der Vorsicht zusammengerieben, dass die Mischung ziemlich gleichförmig vor sich geht, so geräth das Pulver, wenn es homogen geworden, plötzlich in ein dunkles Rothglühen und verwandelt sich dabei in Schwefelkupfer von einer schönen bläulichen Farbe. Geschieht die Mischung nicht gleichförmig genug, so entzünden sich einzelne Theile derselben, die schon gleichförmig gemischt sind, ohne dass sich die Verbrennung über die ganze Masse verbreitet. Auch darf die Menge des Schwefels und Kupfers nicht von dem angegebenen Verhältniss abweichen, weil der Versuch, wenn die Menge des einen Bestandtheiles auch nur um weniges verändert wird, misslingt, und ein Gemische aus gleichen Atomen Schwefel und Kupfer auch dann nicht zu vereinigen ist, wenn der Mörser stark erhitzt wird.

Erwärmt man die Reibschale bis zu circa 20 bis 30°, so ist es nicht nothwendig, die Materialien vorher zu trocknen, auch gelang es mir unter diesen Umständen öfters, den Versuch mit Schwefelblumen anzustellen, in welchem Falle jedoch ein anhaltendes Reiben erforderlich wird. Durch Reibung erzeugte Wärme kann nicht der Grund der Erscheinung sein, was daraus hervorgeht, dass andere Metalle mit Schwefel unter denselben Umständen viel anhaltender, ohne eine fühlbare Tem-

peraturerhöhung gerieben werden können. Ich untersuchte die meisten Metalle auf ein ähnliches Verhalten gegen den Schwefel, aber es gelang mir bei keinem, eine Vereinigung unter der Schmelzhitze des Schwefels zu erhalten, mit Ausnahme des Natriums, welches sich bei dem Zusammenkneten mit Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur vereinigt, bei dem die frei werdende Wärme viel stärker ist, als bei dem Kupfer, so dass das entstandene Schwefelnatrium schmilzt und in hellrothglühenden Kugeln umhergeschleudert wird.

Es ist auffallend, dass bei diesem Metall die Affinität zum Chlor erst bei einer viel höheren Temperatur erwacht, als die zum Schwefel oder Sauerstoff, indem es, um in Chlor zu verbrennen, über den Siedepunct des Quecksilbers erhitzt werden muss.

b) Verhalten des Nickels zum Schwefel.

Das Nickel vereinigt sich bald über dem Schmelzpuncte des Schwefels mit demselben, und macht eine bedeutende Menge von Wärme frei, so dass dünne Nickelblättchen in dem Schwefelgase ebenso erglühen würden, wie Kupferblättchen. In Ermangelung von Nickelblättchen liess ich chemisch zertheiltes Nickel durch Schwefelgas fallen, und fand, dass dasselbe ebenso wie das Antimon in Chlor einen Feuerregen bildet.

Man stellt Verbrennungsversuche in Schwefelgas am besten in langen zollweiten Probirgläsern an, weil eine so dünne Schicht dieses Gases das Durchsehen leichter gestattet, ohne dass wegen der grossen specifischen Schwere desselben Mangel an Gas Statt fände.

Die Eigenschaft, sich so schnell in dem Schwefelgase zu entzünden, dass die Verbrennung schon während dem Durchfallen vor sich geht, kommt ausser dem Nickel noch dem Kupfer und in geringerem Grade dem Mangan zu. Ausserdem eignete sich das Nickel zu zeigen, dass es ebenso gut bei dem Schwefel fortbrennende und nicht fortbrennende Körper giebt, wie bei dem Sauerstoff, was aus folgenden Versuchen hervorgeht.

Werden gleiche Atome Schwefelmilch und Nickelstaub innig gemischt, ein Probirglas damit angefüllt, und nur mit einer glimmenden Sprengkohle berührt, so entzündet sich das Ge-

menge und brennt fort, bis auf den Boden des Glases; es war also hinreichend durch das glühende Kohlenspänchen nur einige Partikelchen des Gemenges bis auf die Vereinigungstemperatur zu erheben, welche alsdann bei ihrer Verbrennung so viel Wärme frei machen, dass die zunächst liegenden Theile vollkommen vorgewärmt werden.

Bei anderen Metallen findet dieses Verhalten nicht Statt; behandelt man z. B. ein Gemisch von Schwefel und Blei ganz auf dieselbe Weise, so vereinigen sich nur die von der Kohle unmittelbar berührten Partikelchen zu Schwefelblei. Der Grund davon liegt blos darin, dass die frei werdende Wärme die verbrennenden Körper nicht vollkommen auf die Vereinigungstemperatur zu erheben vermag; unterstützten wir daher den Versuch durch eine theilweise Zuführung von äusserer Wärme, indem wir das Probirglas vor der Berührung wenige Minuten in heisses Wasser halten, so pflanzt sich die Verbrennung fort. Bei einer ähnlichen Mischung von Schwefel und Antimon findet aber auch unter den letztgenannten Umständen kein Fortbrennen mehr Statt.

c) Verhalten des Eisens zum Schwefel.

Das Eisen ist ein Körper, welcher zwar nicht in dem Schwefel, aber in dem Schwefelgase fortbrennt, wenn seine Masse nicht zu stark ist, um die zum Fortbrennen nothwendige Wärme wegzuleiten, und kann uns zu einem Beispiel dienen, dass bei dem Schwefel ebenso wie bei dem Sauerstoff ein Körper durch einen andern angezündet werden kann, wie folgende Versuche zeigen. Bringt man eine eiserne Clavierseite von No. 11 in Schwefelgas, so findet durchaus keine Einwirkung Statt, weil die Vereinigungstemperatur des Eisens und Schwefels über den Siedepunct des Schwefels fällt; befestigen wir aber etwas Kalium oder Natrium an dem unteren Ende des Drahtes und führen denselben alsdann in das Schwefelgas, so entzündet sich das leichte Metall von selbst, und erhitzt die Drahtstelle bis zu dem Rothglühen, wodurch sich auch das Eisen entzündet und bis zu der Stelle fortbrennt, bei der es aus dem Schwefelgas tritt. Die entstehende Hitze ist so stark, dass das entstandene Schwefeleisen vollkommen zu weissglühenden

Kügelchen schmilzt, welche mit grosser Schnelligkeit herabfallen.

Man wendet am zweckmässigsten Clavierdrähte an, die zu dünnen Spiralen gewunden sind, und dadurch bereitet werden, dass man die Drähte auf ein Glasstäbchen windet, sie über der Spirituslampe etwas ausglüht, und alsdann das Glasstäbchen herauszieht. Werden Clavierdrähte von No. 8 angewandt, so brennen dieselben meist nur ein Stück fort; werden doch dickere Drähte genommen, so verbrennt das Kalium, ohne dieselben zu entzünden; unterstützt man aber bei den letztern die Reaction durch äussere zugeführte Wärme, wie diess bei dem von Hare angegebenen Versuche der Fall ist, so erfolgt auch noch bei diesen die Verbrennung sehr leicht. Man wendet dazu am besten ein niedriges Probirglas an, in dem sich das Schwefelgas leicht bis an den obern Rand erhebt, und angezündet mit einem kleinen Flämmchen brennt; senkt man durch dieses Flämmchen langsam eine Drahtspirale von No. 8 oder 9, so sieht man sie deutlich innerhalb der blauen Flamme rothglühend werden, aber so wie die rothglühende Stelle durch die Flamme in das Schwefelgas getreten ist, unter heftiger Weissglühhitze verbrennen.

Eben so wie das Kalium zum Entzünden des Eisens dienen kann, ist diess auch bei dem Kupfer der Fall; man umwindet das Kupferstäbchen, was dünn genug ist, um in dem Schwefelgas zu glühen, spiralförmig mit dünner Claviersaite und schiebt den gewundenen Kupferstab in das Schwefelgas; man sieht alsdann deutlich zuerst das Kupfer erglühen, wobei das entstandene Schwefelkupfer nicht schmilzt, sondern die Gestalt des Stabes beibehält, aber alsdann entzündet sich auch das Eisendrähtchen, welches mit seinem hellen Lichte verbrennt und durch seine hohe Temperatur den entstandenen Schwefelkupferstab, überall wo es denselben berührt, durchschmilzt.

Ausser dem Kupfer entzünden sich noch durch blosses Eintauchen in das Schwefelgas, Blei und Zinn. Das Zinn darf nur sehr wenig Masse haben und es müssen ganz schmale Streifchen Stanniol geschnitten werden, wenn das Entzünden gelingen soll; das Blei aber übertrifft das Kupfer an Effect, und es lassen sich noch viel dickere Bleistreifen als Kupferstreifen anwenden; auch ist das Erglühen heller und das Schwe-

felblei fällt in dem halb geschmolzenen Zustande von dem Bleistreifen ab.

Von den angeführten Versuchen gelingen der Feuerregen durch Kupfer oder Nickelstaub, das Entzünden des Eisens durch den Kupferstaub, so wie auch durch die Schwefelflamme, und die Verbrennung des Bleistreifens in dem Schwefelgas, so wie das Fortbrennen des Gemenges von Schwefel und Nickel so leicht, dass sie in Vorlesungen gemacht zu werden verdienen.

---

## III.

## *Die Darstellung des Natriums im chemischen Laboratorium zu Giessen;*

beschrieben

von

F. Schoedler.

(Annalen der Pharmacie Bd. XX, pag. 2.)

Im Februar des Jahres 1836 liess Hr. Prof. Liebig in dem hiesigen Laboratorium dieses Metall wiederholt darstellen, so dass die bei diesen Arbeiten vorkommenden Erscheinungen das gewöhnliche Verfahren auf eine Art verändern liessen, welche sich von einem wesentlichen Einfluss auf die Ausbeute an diesem kostbaren Metalle erwies. — Bei Körpern, wie das Natrium und Kalium, deren ausgezeichnete Verwandtschaften noch die wichtigsten Anwendungen erwarten lassen, ist wohl eine jede Mittheilung wünschenswerth, welche dazu beitragen wird, ihre Production vielfältiger und den Verbrauch derselben zugänglicher zu machen. Diese Rücksicht ist es hauptsächlich, welcher ich den Auftrag verdanke, die darauf sich beziehenden Erfahrungen, welche im Verlauf der verschiedenen Arbeiten hier gemacht wurden, sammeln und zusammenstellen zu dürfen.

Ueber die Darstellung des Natriums findet man in keinem Werke etwas Besonderes angeführt, sondern es wird in der Regel nur auf das bei dem Kalium gegebene Verfahren hingewiesen. Dieses fand auch bei den ersteren Operationen in der Art seine Anwendung, dass käufliches essigsaures Natron

entwässert und verkohlt, und auf ein Pfund desselben $1/4$ Kohlenpulver zugesetzt wurde *). Die Destillation dieses Gemenges wurde in einer schmiedeeisernen Quecksilberflasche betrieben, und ging anfangs ziemlich gut von Statten, bis bei immer gesteigerter Hitze mit dem Metalle eine solche Menge einer schwarzen Masse in das eiserne Rohr getrieben wurde, welche die Flasche mit der Kupfervorlage verbindet, dass ein unablässliches Bohren und Aufräumen mit einem scharfkantigen Eisenstabe nöthig war, um die Communication zu unterhalten. Dieses ist einestheils lästig, und anderntheils mit Verlust verknüpft, indem mit dem Bohrer häufig ganze Kugeln von Metall herausgerissen werden, was nebenbei noch für den Arbeiter gefährlich werden kann. Ausserdem aber fand sich nach vollendeter Arbeit in der Vorlage verhältnissmässig nur sehr wenig Natrium in reinen Kugeln; vieles war mit jener schwarzen Masse vermengt oder verschmolzen, die in grosser Menge mit in die Vorlage gekommen war. Nach nochmaliger Destillation des rohen Productes in einer kleinen Eisenretorte blieb als Ergebniss für die mühevolle Arbeit eines ganzen Wintertages kaum eine und eine halbe Unze reinen Metalls zurück. Eine zweite Arbeit gab eine und dreiviertel Unzen reinen Natriums, auf die gleiche Menge Natrons.

Das reichliche Uebertreten der schwarzen Masse schien auf dem ganz mechanischen Grunde zu beruhen, dass durch die gesteigerte Hitze das Natron schmolz und in's Fliessen kam, wodurch es von der leichteren Kohle grossentheils sich trennen mochte. Ging nun in dem unteren Theile oder in der Mitte der Masse eine Zersetzung vor sich, so rissen das

*) Die Anwendung des essigsauren Natrons ist nicht unerlässliche Bedingung. Es ist wohl nur deswegen vorzuziehen, weil selbst das rohe holzessigsaure Natron kein schwefelsaures Salz enthält, dessen Anwesenheit die Bildung von Schwefelmetallen veranlassen würde, welche die Dauerhaftigkeit des Destillirgefässes bedeutend beeinträchtigen können. Jedes reinere kohlensaure Natron, fein gepulvert und mit der erforderlichen Kohlenmenge, wie später angeführt wird, gehörig vermischt, muss denselben Erfolg erreichen lassen. In der That liefert essigsaures Natron beim Verkohlen kaum etwas anderes, als von nur sehr wenig Kohle etwas grau oder schwärzlich gefärbtes, kohlensaures Alkali.

gebildete Kohlenoxyd- oder Kohlensäure-Gas und der Natriumdampf einen Theil der flüssigen Masse mit sich in die Höhe und diese gelangte, bei der an und für sich schon geneigten Lage der Destillirflasche, alsdann leicht in den Hals derselben, und von da, besonders mit Hülfe des Bohrers, in die Vorlage. In der That besteht auch diese schwarze Masse *hauptsächlich* aus nichts anderem, als aus kohlensaurem Natron, Kohle, vermengt mit Natriumtheilchen, so dass sie, in Wasser geworfen, öfters Feuererscheinung oder Wasserstoffgasentwickelung veranlasst. Nebenbei ist es wahrscheinlich dass eine grosse Berührungsfläche der zu reducirenden Masse mit dem weissglühenden Eisen einer Legirung des neuen Metalls mit dem Eisen allzusehr die Hand bietet, so dass diess zur Verminderung der Ausbeute mit beitragen kann.

Zur Aufhebung beider Umstände, des Flüssigwerdens sowohl, als auch der zu häufigen Berührung der Masse mit der Flasche, schien nun kein Mittel geeigneter zu sein, als ein vermehrter Zusatz von Kohlenpulver. Ein Versuch, bei welchem man die Kohlenmenge verdoppelt, also auf ein Pfund verkohlten Salzes ein halbes Pfund feinen Kohlenpulvers hinzugesetzt hatte, bestätigte diese Voraussetzung in der Art, dass zwei und eine halbe Unze Natrium und verhältnissmässig weniger schwarze Masse in der Vorlage sich befanden. Diese Erfahrung bestimmte dann für die Folge die Annahme eines Verhältnisses von Kohle, welches sich als äusserst vortheilhaft erweist.

Auf ein Pfund kohlensauren Natrons, welches drei Pfunden krystallisirten essigsauren Natrons entspricht, und welches man möglichst fein zerrieben hat, mischt man ein viertel Pfund feinen Kohlenpulvers recht innig. Hierauf fügt man nach und nach noch ein halbes Pfund gröberen Kohlenpulvers (etwa von der Stärke des Räucherpulvers) hinzu. Das Erstere ist bestimmt, mit der im angewendeten Salze schon enthaltenen Kohle die Reduction zu bewirken, die grobe Kohle jedoch verhindert das leichte Zusammenfliessen der Masse, die, obgleich sie teigig wird und sich aufbläht, doch porös genug bleibt, den Gasen einen Durchgang zu bieten, und den Natriumdämpfen anhängende Unreinigkeiten zu entziehen.

Wie sehr diesem Zwecke entsprochen werde, zeigt eine

zweimalige Erfahrung, deren erste von einem Pfund vier und eine halbe Unze Natrium erhalten liess. Bei dem zweiten, kürzlich ausgeführten, Versuch hatte ich ein und ein halbes Pfund Salz und die entsprechende Kohlenmenge in die Flasche gebracht. Nachdem bereits an fünf Unzen Metall aus der Vorlage genommen waren, und dasselbe in der reichlichsten Destillation begriffen war, wurde die Arbeit durch das Ausbrennen der Flasche, welche ein Loch bekam, aufgehoben. Der Gang der Operation liess hier ein noch günstigeres Resultat erwarten, wenn diese Unterbrechung nicht eingetreten wäre.

Bei diesem Verfahren hat man mit dem Aufräumen des Flintenlaufes fast keine Sorge; es genügt, von Zeit zu Zeit den Bohrer einzuführen, um nach der Menge der an denselben sich ansetzenden Natriumkugeln den Gang der Arbeit beurtheilen zu können. Gegen das Ende derselben verengert sich jedoch die Oeffnung des Rohrs, indem sich Natron von wieder verbranntem Metall darin ansetzt. Doch ist diess von keiner Erheblichkeit.

In der Vorlage findet man das Metall meist in rundlichen Körnern, zuweilen traubenartig zusammengehäuft, wenn die Destillation besonders rasch ging. Diese Kugeln sind von der Dicke einer Erbse, bis zu der einer mittleren Weinbeere, und bestehen aus fast reinem Metall, welches zu den meisten Anwendungen so tauglich ist, und die nochmalige, immer mit Verlust begleitete Destillation entbehren kann. Von der erwähnten schwarzen Masse findet man äusserst wenig, und diess meist pulverartig im Steinöl vertheilt.

Will man die erhaltenen kleinern Stücke des Metalls in grössere Massen vereinigen, oder auch eine sehr bequeme Reinigung desselben bezwecken, so bindet man die Kugeln in ein Stückchen nicht alzufeiner, aber doch starker Leinwand, und legt das Bündelchen in kochendes Steinöl. Sobald das Natrium geschmolzen ist, lässt es sich wie Quecksilber ausdrücken, und man kann nun die flüssige Masse in trockene Glasröhren ziehen, welche man sogleich zuschmelzt, oder in sonst beliebige Form bringen. Ein Natrium-Cylinder von starker Daumensdicke zeigte auf dem Bruche ein zackig-krystallinisches Gefüge, sehr häufig deutliche Würfel, so dass sich

bei etwas grösseren Massen leicht bestimmbare Bildungen erhalten lassen dürften.

Es soll hier zugleich noch einer Rücksicht erwähnt werden, welche man auf das, dem heftigsten Feuer ausgesetzte Eisen- und Mauerwerk zu nehmen hat. Beide leiden dadurch sehr, so dass bei einer der Arbeiten der an zwei Zoll dicke Eisenstab, auf welchem die Flasche mit dem hintern Theile ruht, vollkommen zusammenschmolz. Für beide ist deshalb eine schützende Bekleidung von grossem Vortheil, und man nehme hierzu einen Beschlag, der aus zwei Theilen gestossener hessischer Tiegel und einem Theil gestossener Pfeifenerde besteht, worunter Kuhhaare mit Wasser geknetet werden. Die befeuchteten Wände des Ofens, die Eisenstäbe (nicht Roststäbe) werden hiermit beschlagen. Ueber die Flasche macht man, des bessern Anhaltens wegen, vorher ein Drahtnetz und beschlägt sie ebenfalls. Nachdem dieser Ueberzug lufttrocken geworden ist, wird er durch ein ganz gelindes Feuer im Ofen selbst völlig fest. Nach der Arbeit ist er zu einer steinharten Masse, vom Ansehen der hessischen Tiegel, gebrannt.

Ebenso sei noch eine Vorsicht angeführt, welche bei dem Ansetzen der Vorlage mit Steinöl zu beobachten ist. — Wenn die Flamme der aus der Flasche entwickelten Gasarten intensiv gelb zu werden beginnt, und wenn ein Eisenstab, den man in die Flasche bringt, beim Herausziehen mit Natriumkügelchen angeflogen ist, so ist diess der Zeitpunct, wo man das Steinöl vorlegt. Dieses befindet sich bekanntlich (siehe Beschreibungen von Berzelius, Mitscherlich) in einer ovalen kupfernen Wanne, in welche ein Deckel von gleichem Metalle geht, der mit einem Ansatzstück für den Flintenlauf und den Oeffnungen für Bohrer und Gasentweichung versehen ist. Passt man diese Vorlage ohne weiteres an, so entzünden die glühenden Gase oder Natriumtheilchen den darin enthaltenen Steinöldampf, wodurch der Deckel zuweilen mit der grössten Heftigkeit hinweggeschleudert wird, so dass nicht allein die Vorlage mit ihrem Inhalt Gefahr läuft, sondern selbst dem Arbeiter ein Unfall daraus entstehen kann. Zündet man aber das Steinöl vorher absichtlich an, und drückt man während des Anschiebens des Deckels an das Rohr, denselben

zugleich in die Wanne, so fällt alle Ursache einer Explosion hinweg, da aus Mangel an Luft nun keine Verbrennung mehr Statt finden kann.

Zum Abkühlen der Vorlage dient am bequemsten Eis. Die Jahreszeit gestattete jedoch bei der letzten Destillation dessen Anwendung nicht, und es fand sich hier, dass durch einen frischen Wasserstrahl, welchen man durch ein Netz über die ganze Vorlage verbreitet, dieser Zweck hinlänglich erreicht wird.

Die eisernen Quecksilberflaschen, welche zu diesen Destillationen verwendet werden, sind von ungleicher Dauerhaftigkeit. Wenn einige derselben auch mehrere Feuer aushalten können, so bewies doch das letzte Beispiel, dass ein einziges schon zum Durchbrennen derselben hinreichen kann, und es dürfte schon deshalb gerathen sein, zur Füllung nicht über ein Pfund Natronsalz zu nehmen, da man Gefahr läuft, das die Flasche ein so anhaltendes Feuer, als zur Gewinnung alles Natriums erforderlich sein würde, nicht aushalten kann. Abgesehen davon ist auch in der Regel für die Umgebungen des Ofens, und für den Arbeiter selbst, ein anhaltendes Verweilen bei einer so grossen Hitze wenig zuträglich.

Das Brennmaterial kann nach Umständen verschieden sein. Bei einem Winde, der dem Zuge des Ofens zu Hülfe kam, reichten hier Braunkohlen, ohnstreitig das Wohlfeilste, vollkommen aus. Unter weniger günstigen Verhältnissen musste jedoch ein Gemisch von zwei Theilen Braunkohlen mit einem Theil Holzkohlen gebrannt werden. Man sucht jedesmal die Flasche so schnell wie möglich ins Weissglühen zu bringen, und dann mit der grössten Aufmerksamkeit diesen Zustand zu unterhalten. Diess ist die Hauptarbeit bei der ganzen Darstellung. Ist diese gut geleitet, so reichen 3 bis 4 Stunden zu Vollendung der Arbeit hin.

Unter Feststellung und Zusammenwirkung der günstigsten Umstände dürfte es für sehr möglich zu halten sein, das Ergebniss an Metall auf sechs Unzen, vom Pfunde, zu steigern, und wenn man die Wohlfeilheit des sämmtlichen Materials berechnet, so sollte, besonders von Orten her, wo auch dieses noch niedrig im Preis steht, zu erwarten sein, dass

ein so schätzbarer Körper allmählich in grösserer Menge mit geringeren Kosten zur Verfügung der wissenschaftlic Untersuchung gestellt werde.

Aehnliche Versuche über Kalium sollen demnächst angestellt werden und zeigen, ob ein ähnliches Verfal auch an diesem Metalle seine Anwendbarkeit bestätigt.

---

# Mineralogische Chemie.

## I.

## *Der Davidsonit, eine Abänderung des Berylls,*

bestimmt durch

Breithaupt, Plattner und Lampadius.

### *Vorwort.*

ald nachdem sich durch verschiedene Mittheilungen aus Engd, unter andern durch eine solche in diesem Journ. B. VIII, 5, S. 336 die Kunde von einem durch Herrn Thomas chardson im *Davidsonit* aufgefundenen neuen metallischen ndstoffe verbreitet hatte, war ich, um zur näheren Kennts des neuen Metalles, *Don* genannt, zu gelangen, bemüht, die zu Untersuchungen nöthige Menge des Davidsonits zu schaffen. Da derselbe in hiesigen Mineraliensammlungen noch ht zu finden war, so wendete ich mich an meinen verehr- Freund, Herrn Johnson, Mitglied der geologischen Sotät in London, mit der Bitte, mir dieses Fossil zu verschaffen, d es hatte derselbe die Güte, mir im Februar d. J. einige icke Granit von Aberdeen, in welchen Davidsonit, grosse ulichtschwarze Turmalin-Krystalle umschliessend, derb einsprengt war, zu übersenden.

Ich übergab nun zuerst die Stücken dieses Fossils zu den thigen oryktognostischen Bestimmungen Herrn Professor eithaupt, welcher sie mechanisch zerlegte, und die orygnostischen Kennzeichen des Davidsonits angab auch die rigen Fossilien, welche denselben begleiten, bestimmte. Kleine uchstücke des Davidsonits wurden durch Herrn Professor eithaupt an Herrn Gewerkenprobirer Plattner zu Unter-

suchungen mit dem Löthrohre übergeben und einige der grössern rein ausgefallenen Stücke — ungefähr 10 Grammen schwer — erhielt ich zu Untersuchungen auf dem nassen Wege zurück.

Wenn nun bisherige Untersuchungen angeben, der Davidsonit sei zusammengesetzt:

a) nach einem Zöglinge Thomson's (s. Thomson's Mineralogie I. p. 247)

| | | |
|---|---|---|
| aus Kieselerde | - - | 66,59 |
| — Thonerde | - - | 33,12 |
| — Wasser | - - - | 1,30; |

b) nach Richardson (s. d. Journ. B. IX, H. 5, S. 336) aus Kieselerde 67,45 und übrigens grösstentheils aus einem neuen Metalloxyde und einer Spur von Kalkerde;

c nach Smith (s. Notiz in d. J. B. IX, H. 3, S. 167) aus Thonerde mit etwas Eisenoxyd gemengt,

so erklärte Breithaupt hingegen vermöge der oryktognostischen Untersuchungen dieses Fossil für eine *Abänderung des Berylls.* Diese Angabe wurde durch Plattner's Untersuchung mit dem Löthrohre, so wie durch einige kleine qualitative Prüfungen auf dem nassen Wege bestätigt. Diesem zufolge schien eine weitere chemische Analyse, die, ich während Plattner's Untersuchungen bereits begonnen hatte, beinahe überflüssig. Da es indessen wohl möglich schien, dass der angeblich neu aufgefundene Grundstoff als Stellvertreter der Beryllerde mit der Kieselerde ein dem Beryll ähnliches Silicat in dem Fossile bilde, oder doch kleine Quantitäten von dem Donoxyde durch Löthrohrproben nicht aufgefunden, enthalten könne, so setzte ich meine Arbeiten mit möglichster Sorgfalt, vorzüglich um Donoxyd aufzufinden, fort, und fand ebenfalls:

als Hauptbestandtheile des Davidsonits *Thon- und Beryllsilicat*, und

als Nebenbestandtheile: *Natron-Lithion* und *Talksilicat.*

Die geringe Menge von gefundenem *Eisenoxyd* ist wohl nur als auf den Klüften anhängend zu betrachten, da die Stücke des Fossils nach dem Glühen hier und da eisenrostfarbig angeflogen, übrigens völlig farblos, erschienen. Eben so ist

s Fossil kein Hydrat, und der geringe Glühverlust von 0,80 C. ist wohl nur adhärirendem Wasser zuzuschreiben.

Da nun in dem untersuchten, unter der Bezeichnung: *Da-dsonit* eingesendeten Fossil kein neuer Grundstoff aufgefunden erden konnte, so muss Herr Richardson entweder ein ganz ideres Mineral untersucht haben, oder es war die Analyse rig. Es sind in dieser Rücksicht einige Stücke des von uns itersuchten Fossils hier aufbewahrt worden, und können auf erlangen vorgezeigt werden. Es folgen nun die weitern Be-ge über das Gesagte durch die specielle Mittheilung der ge-ogenen Untersuchungen.

Lampadius.

### I. *Mineralogische Untersuchung des Davidsoniti*, von A. Breithaupt.

In der Nachbarschaft von Aberdeen hat man in einem anitblocke ein Mineral gefunden, welches vom Herrn Pro-ssor Thomson dem Herrn Davidson zu Ehren *Davidsonit* nannt worden ist, und dadurch besondere Aufmerksamkeit regt, dass Herr Richardson ein neues chemisches Element rin entdeckt zu haben glaubt.

Der Davidsonit hat folgende mineralogische Charaktere:

Der nur im mittlern Grade der Stärke erscheinende Glanz meist ein Mittel zwischen Fett- und Glasglanz; mehr das itere bei Stellen des muschlichen und unebenen, mehr das ztere bei Stellen des versteckt blättrigen Bruchs.

Von Farbe dunkel und schmuzig gelblichweiss, mitunter ünlichweiss.

An den Kanten durchscheinend bis durchscheinend.

Die äussere Gestalt ist die derbe. Der Bruch zeigt sich össtentheils uneben, geht jedoch auch ins Muschliche über. s gelang mir aus den versteckt blättrigen Partieen die Art r Spaltbarkeit und somit die Krystallform zu enträthseln, doch ar diese Untersuchung mit dem Goniometer sehr intricat. Es gaben sich drei Spaltungsrichtungen nach den Flächen des xagonalen Prisma's unter 120° und 60° sich schneidend und ne Richtung nach dem basischen Flächenpaare. — Die Bruch-icke waren übrigens nicht sonderlich scharfkantig.

Die Härte kam der des Quarzes gleich, oder übertraf

dieselbe kaum merklich; nach der Scale mithin 9 bis 9¼. Zwei Versuche der specifischen Gewichtsbestimmung gaben folgende Resultate: 2,691 bis 2,699.

Nach diesen Kennzeichen kann der Davidsonit für kein neues eigenthümliches Mineral gehalten werden, sondern er erscheint in den wesentlichen Charakteren nur als eine neue Abänderung des *Berylls*, am merklichsten noch abgeändert durch das Fettige seines Glanzes. Nach Herausgabe der dritten Auflage meiner vollständigen Charakteristik des Mineral-Systems habe ich zwei Abänderungen des Berylls untersucht, die beide in der Härte dem Quarz gleich standen, nämlich eine auffällig tiefblaue von Ehrenfriedersdorf in Sachsen, welche 2,696 und eine honiggelbe blos derb und eingesprengt vorkommende von Haddam in Connecticut, welche 2,695 wog. Der Mineralog muss mithin zweifeln, dass es eine Donie als einen neuen Mischungstheil des Berylls gebe, und zwar um so mehr, als das Löthrohrverhalten des Davidsonits dem andern Beryll in allen wesentlichen Stücken gleich kommt, und als Herr Richardson und Herr Smith die Beryllia übersehen zu haben scheinen. Die Quantität der im Davidsonit enthaltenen Kieselerde, welche die englischen Chemiker gefunden haben, entspricht bis auf 1 oder 2 Procent derjenigen, welche Vauquelin und Seybert vom Beryll angeben. — Auch sind die Begleiter des Davidsonits die, welche man von einigen andern Fundorten des Berylls kennt. Zu diesen Begleitern gehören:

1) Dunkel grünlichweisser Quarz.

2) Dunkler fleischrother tetartiner Felsit, (Tetartin, Albit) dessen specifisches Gewicht ich = 2,622 fand.

3) Dunkel graulichweisser bis lichtbläulichgrauer pegmatischer Felsit (gemeinster Feldspath), vom Gewichte 2,554.

4) Bläulichschwarzer Turmalin, sehr klüftig, dem schaligen Granat ähnlich, schalig zusammesgesetzt, vom Gewichte 3,167.

5) Grünlichgelber bis gelblichgrauer hemidomatischer Fels-Glimmer (gemeinster Glimmer).

### *II. Qualitative Untersuchung des Davidsonits vor dem Löthrohre,*
durch C. F. Plattner.

#### 1) Verhalten vor dem Löthrohre.

Im Glaskolben bis zum Glühen erhitzt, giebt er sehr wenig Feuchtigkeit, verändert sich aber sonst nicht.

In der Pincette schmilzt er an den scharfen Kanten zu ei-
m emailähnlichen Glase und färbt, wenn er mit der Spitze
r blauen Flamme berührt wird, die äussere Flamme schwach,
ech ausdauernd röthlichgelb, wie von einem ganz geringen
halt an Natron.

Von Borax wird er in Stücken sehr schwer, in Pulver-
m aber leichter zu einem klaren Glase aufgelöst, welches
n einem bedeutenden Zusatze in der Wärme gelblich, und
ch der Abkühlung farblos erscheint.

Von Phosphorsalz wird das feine Pulver dieses Minerals
rlegt; es scheidet sich eine bedeutende Menge Kieselerde aus,
in dem warmen, nur schwach gelblich gefärbten Glase als
rchscheinende, gallertartige Masse wahrgenommen werden
nn. Unter der Abkühlung verliert das Glas die gelbliche Farbe
d wird opalartig.

Von Soda wird er unter Brausen zu einem klaren, gelb-
h gefärbten Glase aufgelöst, welches unter der Abkühlung
ailweiss wird.

Von Kobaltsolution nimmt das feine Pulver des Minerals
im Glühen eine graue Farbe an; nur die geschmolzenen
eile erscheinen blau.

2) Qualitative Zerlegung in seine Bestandtheile.

Von dem fein gepülverten Minerale wurden ungefähr 150
illigr. mit gleichen Theilen Borax und anderthalb Mal so viel
da auf Kohle im Oxydationsfeuer zur völlig klaren Perle ge-
hmolzen; diese Perle wurde pulverisirt, in verdünnter Chlor-
asserstoffsäure aufgelöst, die Auflösung zur Trockniss abge-
mpft und die trockne Masse mit Wasser und einigen Tropfen
hlorwasserstoffsäure behandelt, wobei sich die gebildeten Salze
flösten und sehr viel Kieselerde zurückblieb. Die von der
ieselerde abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit wenig Salpetersäure
rsetzt und bis zum Kochen erhitzt, um einen vielleicht vor-
ndenen Gehalt an Eisenoxydul in Oxyd zu verwandeln. Diese
lüssigkeit blieb nach einem Zusatz von verdünnter Schwefel-
äure völlig klar, gab aber mit Aetzammoniak einen gallertar-
gen, weissen Niederschlag, der nach der Filtration und dem
ussüssen sich in einer concentrirten Kaliauflösung bis auf ei-
n geringen Rückstand von Eisenoxyd (welches späte vor

dem Löthrohre untersucht, und als solches erkannt wurde) aufgelöst. Die alkalische Auflösung wurde mit Wasser verdünnt, mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt und wieder mit Aetzammoniak im Ueberschuss versetzt. Der dabei erhaltene, ebenfalls gallertartige, weisse Niederschlag wurde filtrirt, ausgesüsst, und in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. Die Auflösung wurde mit kohlensaurem Ammoniak in bedeutendem Uebermaass versetzt, wobei sich der grösste Theil des entstandenen Niederschlages wieder auflöste. Die Flüssigkeit wurde nach Verlauf einiger Stunden von dem Rückstande durch Filtration geschieden, und so lange gekocht, bis kein Ammoniak mehr entwich. Dabei fiel ein nicht unbedeutender weisser Niederschlag, welcher nach der Filtration, dem Trocknen und Glühen sich vor dem Löthrohre zu den Flüssen wie Beryllerde verhielt. Der Rückstand, welcher sich im kohlensauren Ammoniak nicht aufgelöst hatte, wurde gut ausgesüsst, und mit Borax und Kobaltsolution geprüft, wobei er sich als Thonerde zu erkennen gab.

Die oben von der Beryllerde, der Thonerde und dem Eisenoxyde abfiltrirte ammoniakalische Flüssigkeit wurde mit oxalsaurem Ammoniak versetzt, aber keine Trübung wahrgenommen. Mit Phosphorsalz hingegen entstand ein geringer Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde.

Eine besondere Probe auf Kali zeigte keinen Gehalt an diesem Alkali an. Es wurden dazu jedoch nur ungefähr 100 Milligr. von dem Minerale verwendet.

Der Davidsonit besteht demnach aus:

Kieselerde,
Beryllerde,
Thonerde,
Talkerde,
Eisenoxyd und } sehr wenig.
Feuchtigkeit }

*III. Weitere chemische Untersuchung des Davidsonits,*
durch W. A. Lampadius.

Um nicht weitläufig zu werden, und nicht bekannte Zergliederungsmethoden zu wiederholen, will ich im Folgenden nur den Gang einer meiner in quantitativer Hinsicht durchge-

ırten Analysen andeuten, und sodann das Ergebniss dieser ıalyse aufstellen. Aussordem wurden bei zwei andern Anaıen *) noch mehrere qualitative Untersuchungen angestellt.

a) Der Glühverlust des Davidsonits im bedeckten Platingel betrug 0,8 p. C.

b) Nach einem neuen Glühen und Ablöschen im Wasser ıs sich das ungemein harte Fossil schwer zerreiben, glich er dann angefeuchtet zerrieben einer dicklichen Milch.

c) Das wieder entwässerte Pulver wurde durch mässiges üben mit 2 Theilen Aetzkali aufgeschlossen.

d) Die Aufweichung mit verdünnter Hydrochlorsäure gab i der Erwärmung eine völlig klare Flüssigkeit, wodurch sich öllige Zersetzung der Silicate ergab.

e) Es wurden der Flüssigkeit einige Tropfen Salpetersäure gesetzt, und sodann im Sandbade zuerst bis zu Gallertartiı, und weiter bis zur völligen Trockne eingedampft. Die ısse war weiss, mit einem durch etwas Eisenchlorid gefärbı Rande.

f) Es folgte nun das Aufreiben der Masse mit ganz dünr Hydrochlorsäure, und die Filtration, Aussüssung, Trockng und Glühung der *Kieselerde*.

g) Das Filtrat wurde siedend mit kohlensaurem Ammoniak

*) Bei den zwei ersten Analysen fing ich an, das Fossil einerıts mit Aetzkali, und andrerseits nach Richardson mit kohlenurem Natron aufzuschliessen, um nach letztgenannter Operation n Gang der Analyse genau nach Richardson's Vorschrift zu ıternehmen. Ich begann diese Arbeiten in Platingefässen bei ziemh starker Hitze unter der Muffel, fand aber, dass bei beiden Glüıngen *die Platingeräthschaften ziemlich stark angegriffen waren*. h erhielt nach der Aufweichung der Massen und deren Zersetzung ırch Hydrochlorsäure theils am Boden schwer auflösliches Pulver ın gelber Farbe, theils intensiv sich gelb gefärbte Solutionen, welıe durch Hydrothionsäure gefällt wurden, und stand auf kurze eit in dem Wahne, Don gefunden zu haben, erkannte aber bald einen Irrthum. Bei dieser Erkennung verlor ich diess und jenes ırch qualitative Untersuchungen. Es führte mich jedoch diese Erheinung zur Aufsuchung des *Lithions*, welches bekanntlich die atingefässe im starken Feuer angreift, auch gab ich nun bei der itten Analyse mit Aetzkali nur gelindes Sinterfeuer und umging ıdurch den Angriff des Platintiegels.

*genau neutralisirt*, wobei sich ein voluminöses Erdenhydratmenge niederschlug, welches abfiltrirt und ausgesüsst wurde,

h) Das Filtrat wurde eingedampft, blieb dabei klar und wurde einstweilen als weisse Salzmasse aufbewahrt.

i) In dem voluminösen Präcipitat suchte ich nun vor allen Dingen das Donoxyd, rieb daher dasselbe als feuchte Masse mit einem grossen Uebermaass von concentrirtem Aetzammoniak auf, und liess das Gemenge 24 Stunden in einem verschlossenen Kölbchen oft aufgeschüttelt, in der Zimmertemperatur stehen. Da sich nach Richardson das Donoxyd leicht in Aetzammoniak auflösen sollte, so musste ich dasselbe, wenn es vorhanden war, hier finden. Als aber das Filtrat von dieser Digestion ganz bis zur Trockne eingedampft, und wieder aufgeweicht wurde, hatten sich nur einige weisse Flöckchen, welche nach dem Trocknen und Glühen 0,20 p. C. wogen, und als Thonerde *) nach dem Wiegen erkannt wurden, abgesondert.

k) Es wurde nun die wieder ausgesüsste Erdenhydratmasse noch feucht in eine ganz concentrirte Lösung von kohlensaurem Ammoniak eingetragen, wobei sogleich eine Verminderung ihres Volums bemerkt wurde.

l) Nach gehöriger Digestion wurde filtrirt und das Filtrat eingesotten. Hier kam nun in ziemlicher Menge die *Beryllerde* zum Vorschein.

m) Die Processe k) und l) wurden, um alle Beryllerde zu erhalten, nochmals wiederholt, und gaben noch etwas derselben.

n) Als die Beryllerde gesammelt und ihr Gewicht bestimmt war, löste sich dieselbe bis auf einen kleinen Rest von *Talkerde* in Aetzkalilauge auf.

o) Der von l) verbliebene Rückstand war ein wenig gelblich gefärbtes Thonerdehydrat, und löste sich in Aetzkalilösung bis auf ein wenig *Eisenoxyd* auf. Aus dieser Auflösung fällte ich durch Salmiaklösung die *Thonerde*, und bearbeitete sie bis zur Gewichtsbestimmung.

*) Es wird wahrscheinlich auch andern Analytikern nicht entgangen sein, dass sich Spuren von Thonerde aus feuchtem Thonhydrat an starkes Aetzammoniak begeben.

Das durch die Operationen g) und h) erhaltene Salz
ıun sicher die bei der Analyse verwendeten Alkalien
rkalium und Chlorammonium enthalten. Es fragte sich
in demselben auch aus dem Fossil hinzugetretenes Na-
r Lithion enthalten sei? Es wurde daher sehr fein
ı und mit Alkohol digerirt, welcher nach der Abfiltra-
z deutlich einen Gehalt von Chlorlithion verrieth. Er
te mit rother Flamme, gab eingedampft eine kleine
lurch das Mikroskop als cubisch erkannter Krystalle,
ıuf dem Platindraht an der Löthrohrflamme erhitzt, eine
the Flamme bildeten, und aufgelöst mit phosphorsau-
ron mit ein wenig kohlensaurem Natron versetzt, ei-
en weissen Niederschlag gaben. Mithin war *Lithion*
Fossil aufgefunden.

Das vom Alkohol abfiltrirte Chlorkalium wurde in Was-
st, und auf die bekannte Weise mit Platinsolution be-

Die über dem gefällten Chlorplatinkalium verbliebene
eit, gab nach deren Eindampfung und dem Ausglühen
ltenen gelben Salzes sehr deutlich *Chlornatron* zu er-

se beiden unter p) und q) erkannten Alkalien konn-
en Vertheilung zu qualitativen Proben nicht quantita-
nmt werden, eben so blieb unentschieden, ob das Fos-
enthalte. Es wäre zu dem Behuf noch eine beson-
ıalyse mit salpetersaurem Baryt nöthig gewesen, zu
nstellung es mir nur an der Menge des zu Analysen
en Fossils fehlte. Die Gewichtsbestimmung des Na-
d Lithions bleibt daher der Zukunft vorbehalten.

gaben nun 100 Gewichtstheile des Davidsonits:

| | |
|---|---|
| Kieselerde | 66,10 |
| Thonerde | 14,58 |
| Beryllerde | 13,02 |
| Talkerde | 1,16 |
| Eisenoxyd | 0,52 |
| Adhärirendes Wasser | 0,80 |
| | 96,18. |

rüber Lithion und Natron.

haben uns denn wenigstens die vorstehenden Untersu-
als Gewinn für die Wissenschaft, wenn auch nicht

ein neues Metall, doch eine neue Abänderung des Berylls kennen gelehrt.

---

## II.

## *Vorschlag zu einer Scala über die Schmelzbarkeit der Mineralien,*

von

Fr. von Kobell.

Unter den chemischen Kennzeichen auf trockenem Wege ist der Grad der Schmelzbarkeit zur Bestimmung der Mineralien von besonderer Wichtigkeit. Specien, welche sich physikalisch ungemein ähnlich sind, werden dadurch nicht selten mit der grössten Leichtigkeit unterschieden. Ich erinnere z. B. an den gewöhnlichen zweiaxigen Glimmer und an den Lithionglimmer, an Witherit und Strontianit, gemeine Hornblende und Anthophyllit u. s. w. Man war von jeher hierauf aufmerksam und bezeichnete approximativ den Grad der Schmelzbarkeit, indem man angab: leicht, sehr leicht, ziemlich leicht schmelzbar, strengflüssig, sehr strengflüssig u. s. w.

Da es aber hierbei auf die Beschaffenheit der Probe, die Flamme und besonders auf den Bläser selbst ankommt, und die Beurtheilung, je nach der Uebung des Bläsers, oft sehr verschieden ausfällt, so scheint es mir vortheilhaft, eine Scala von normalen Mineralien aufzustellen, welchen verschiedene Schmelzgrade eigenthümlich sind. Es kann dann jeder, auch ein wenig geübter Bläser, durch Vergleichung bei möglichst gleicher Beschaffenheit der Proben, der Flamme und des Blasens die Schmelzbarkeit genauer bestimmen, als es sonst möglich ist. Natürlich wird dabei kein grösserer Grad von Genauigkeit erreicht, als bei der üblichen Bestimmung der Härte, wofür übrigens die Vortheile einer Scala hinlänglich anerkannt sind. Die Mineralien, welche mir dazu geeignet scheinen, und welche man sich überall leicht verschaffen kann, sind folgende:

1) Antimonglanz (Grauspiessglanzerz).
2) Natrolith.
3) Almandin.
4) Strahlstein.
5) Orthoklas (Adular).
6) Bronzit (Diallage).

Antimonglanz schmilzt sehr leicht an der blossen Licht-
der Natrolith schmilzt auch an dem Saum der unte-
tflamme, doch nur in feinen Nadeln, dagegen leicht
Löthrohr auch in stumpfen Stücken; der Almandin
engranat aus dem Zillerthale) schmilzt, auch in feinen
, nicht mehr an der Lichtflamme, dagegen vor dem
noch recht gut in stumpfen Stücken; der Strahlstein
Zillerthal ist merklich schwerer, aber noch merklich
schmelzbar, als der Orthoklas; der Bronzit, Diallage
ı Bayreuthischen, Ultenthal u. s. w.) kann nur in den
Fasern abgerundet werden. Man kann sich für den
ı von den Mineralien dieser Scala Splitter von ver-
ɪr Grösse und Feinheit schlagen, und sie zum Ver-
immer bereit haben; die Proben müssen ebenfalls in
vo möglich lange Splitter geschlagen werden, was bei
Mineralien eine kleine Uebung und Sorgfalt erfordert.
ncen zwischen den Normalstufen schätzt man approxi-
vie bei Bestimmung der Härtegrade, und giebt sie in
n an.

hstehend folgen, in Beziehung auf obige Scala, die
grade einiger bekannten Specien:

| | |
|---|---|
| Fluss | 5—5, 5 Dichroit |
| rit | 3 Labrador |
| | 4 Albit |
| n | 4 Periklin |
| rit | (5 Orthoklas) |
| Gips | 5, 7 ein- u. zweiaxiger Glimmer |
| hallit | 2 —, 2, 3 Lithionglimmer |
| Apatit | 3, 4 Triphan |
| gonit | 3, 5 Oligoklas |
| Borazit | 3, 5 Petalith |
| ten | 5, 7 Gehlenit |
| anfangs, dann 3, 5 Zoisit | 4, 5 Wollastonit |
| Pistazit | 3, 5 — 4 Diopsid |
| Manganepidot | 3, 5 — 4 Augit |
| it | 5, 5 Hypersthen |
| lin | 3, 5 — 4 Tremolith |
| oldtilit | 2, 7 Babingtonit |
| rnerit | 3 — 3, 5 Hornblende |

6 Anthophyllit
2 Prehnit
2, 5 Analcim
2—2, 3 Chabasit
2—2, 5 Stilbit und Desmin
1, 5 Apophyllit
2 Pektolith
2, 5—3 Okenit
6 Serpentin
2, 5—3 Sodalit
2, 5 Eudialyt
5, 5 Smaragd
1, 8—2 Datolith
2 Axinit
2 schwarzer Turmalin z. Thl.
1 Realgar
1 Operment
1 Antimonblende
1 Antimonoxyd
1, 5 Glaserz
2—2, 5 Silber
1 Antimon- u. Arsensilberblende
1 Schrifterz
2, 8—3 Kupfer
2—2, 5 Rothkupfererz
2 Malachit
2, 3 Kupferlasur
1, 7—2 Kupferglanz
1—1, 3 Fahlerz
2 Kupferkies
2, 2 Buntkupfererz
2—2, 2 Uranit und Chalcolit
1, 5 Pyromorphit
1 Bleicarbonat, krystallisirt.
1—1, 5 Bleiglanz
1 Zinkenit
1 Jamesonit
1 Bournonit
2 Nickelglanz
5, 6—6 Roth- u. Brauneisenerz
5, 8—6 Magneteisenerz
1, 5 Vivianit
2—2, 2 Krokydolith
4, 5 Eisenspath (strahliger)
2, 2 Lievrit
2 Pyrosmalith
1, 6—2 Skorodit
2, 5 Wolfram
2 Eisenkies u. Magnetkies
3 Mangankiesel
2, 5 Allanit
3 Sphen
1, 6—2 Triphylin
5 Scheelit.

---

# Mittheilungen vermischten Inhalts.

---

## 1) *Ueber die Auflöslichkeit gewisser Metalloxyde und Salze in salzsaurem und salpetersaurem Ammoniak,*

von

R. H. Brett.

(Aus the London and Edinburgh phil. Mag. and Journ. of Science, third series. No. 59. Februar 1837. S. 95.)

Die Abhandlung des Herrn Vogel über die Auflöslichkeit der kohlensauren Erden in Salmiak, die durch Herrn J. D. Smith's Versuche über diesen Gegenstand bestätigt worden sind, hat mich veranlasst, die Untersuchung noch weiter auszudehnen, um Gewissheit darüber zu erlangen, ob sowohl dieses Salz, als das salpetersaure Ammoniak eine auflösende Wirkung auf gewisse erdige und alkalische Salze äussere, die im Wasser entweder unauflöslich, oder doch nur sehr wenig löslich sind, und wie weit sich diese auflösende Kraft auf die gewöhnlichsten Metalloxyde und ihre im Wasser unauflöslichen Salze erstrecke. Folgendes sind die Resultate:

Kalksalze. 1) Der kohlensaure und phosphorsaure Kalk lösen sich leicht sowohl in kalten Auflösungen von Salmiak, als auch in denen von salpetersaurem Ammoniak auf, wenn die erdigen Salze frisch gefällt worden sind.

2) Der frisch gefällte schwefelsaure Kalk löst sich selbst in der kalten Auflösung, jedoch nicht so schnell, und vielleicht auch nicht so vollständig, als der kohlensaure oder phosphorsaure auf.

3) Der borsaure und weinsteinsaure Kalk lösen sich selbst in der Kälte auf.

4) Der oxalsaure Kalk scheint sich weder in der heissen, noch in der kalten Auflösung zu lösen.

Das salpetersaure Ammoniak wirkt ganz auf dieselbe Weise wie der Salmiak, und es wird ein Theil dieser Kalksalze in der Auflösung der Ammoniaksalze zurückgehalten, selbst wenn die Flüssigkeit einige Zeit ruhig gestanden hat.

Barytsalze. 1) Der kohlensaure, phosphorsaure und oxalsaure Baryt lösen sich in einer kalten Auflösung des Salmiaks.

2) Der schwefelsaure Baryt löst sich nicht auf.

3) Der borsaure und weinsteinsaure Baryt lösen sich in dem kalten Salze auf. Eine Auflösung von salpetersaurem Ammoniak scheint von dem phosphorsauren Baryt weniger aufzulösen, als der Salmiak. Ganz auf dieselbe Weise wirkt er auf die andern Barytsalze.

Strontiansalze. 1) Das kohlensaure und phosphorsaure Strontian lösen sich leicht in einer kalten Salmiakauflösung.

2) Das oxalsaure Strontian löst sich in einer heissen Salmiakauflösung.

3) Das schwefelsaure löst sich nicht auf.

4) Das borsaure und weinsteinsaure lösen sich leicht auf.

Die Auflösung des salpetersauren Ammoniaks scheint eine grössere auflösende Wirkung auf das oxalsaure Strontian, als der Salmiak zu äussern. In anderer Hinsicht unterscheidet sie sich nicht von dem letztern Salze.

Magnesiasalze. 1) Die phosphorsaure Magnesia und die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia lösen sich in einer heissen Salmiakauflösung.

2) Die kohlensaure und weinsteinsaure lösen sich in einer Salmiakauflösung.

Das salpetersaure Ammoniak scheint eine nicht so kräftige lösende Wirkung zu äussern, wie der Salmiak.

Bleisalze. 1) Kohlensaures Bleioxyd löst sich in Salmiak auf, besonders wenn die Salmiakauflösung erhitzt wird. Ist das kohlensaure Bleioxyd in geringer Menge vorhanden, so löst es sich ohne Hitze auf.

2) Das Oxyd dieses Metalls löst sich auch auf, erfordert aber eine länger anhaltende Hitze.

3) Ist das schwefelsaure Bleioxyd in geringer Menge vorhanden, so löst es sich ohne Hitze auf.

4) Das oxalsaure löst sich auf, besonders in warmem Salmiak.

5) Das weinsteinsaure und phosphorsaure lösen sich in der kalten Auflösung.

6) Das eisenblausaure (ferro cyanate) und chromsaure lösen sich nicht auf.

7) Das Bleijodid löst sich sogar in dem kalten Salmiak auf.

Zinksalze. 1) Das kohlensaure Zinkoxyd löst sich sogar in einer kalten Salmiakauflösung.

2) Das phosphorsaure löst sich in dem heissen Salze auf, wie diess auch mit dem Zinkoxyde der Fall ist.

3) Das oxalsaure ist in einer heissen Salmiakauflösung löslich.

4) Das eisenblausaure Zinkoxyd scheint sich nicht aufzulösen.

Das salpetersaure Ammoniak löst sich nicht ganz so gut, als der Salmiak.

Salze des Quecksilberoxydes. 1) Das Oxyd wird durch eine Salmiakauflösung gelöst, besonders bei Anwendung von Hitze.

2) Das durch einen Zusatz von Ammoniak zu einem Salze des Quecksilberoxydes gebildete Tripelsalz löst sich in einer heissen Salmiakauflösung.

3) Das kohlensaure Quecksilberoxyd wird durch eine heisse Salmiakauflösung gelöst.

4) Das phosphorsaure und oxalsaure lösen sich in einer kalten Salmiakauflösung.

5) Das Silberjodid löst sich schleunig in einer lauwarmen Salmiakauflösung.

6) Das chromsaure löst sich in der warmen Salmiakauflösung.

Das salpetersaure Ammoniak wirkt auf dieselbe Weise, wie der Salmiak.

Salze des Quecksilberoxydules. 1) Das salpetersaure Quecksilberoxydul scheint sich nicht aufzulösen.

2) Das schwarze Oxydul löst sich auf.

3) Das Chlorür und Jodür, so wie das kohlensaure, phosphorsaure und weinsteinsaure Quecksilberoxydul lösen sich in heissem oder warmem Salmiak auf, jedoch nicht so vollständig als die Oxyde.

Salpetersaures Ammoniak ist kein so gutes Auflösungsmittel, als Salmiak.

Salze des Eisenoxydules. 1) Weder das Oxydul, das kohlensaure, phosphorsaure, noch das blausaure Eisenoxydul lösen sich im Salmiak oder im salpetersauren Ammoniak auf.

Salze des Eisenoxydes. 1) Das Oxyd und seine Salze verhalten sich auf ähnliche Weise wie die Salze des Oxydules.

Antimonsalze. 1) Das Antimonoxyd löst sich in einer kalten Salmiakauflösung.

2) Das kohlensaure Antimonoxyd löst sich in der heissen auf.

3) Das blausaure scheint sich nicht aufzulösen. Das salpetersaure Ammoniak wirkt auf dieselbe Weise, wie der Salmiak.

Silbersalze. 1) Das Silberchlorid löst sich leicht in heissem Salmiak auf, woraus es durch Salzsäure nicht gefällt wird.

2) Das kohlensaure Silberoxyd löst sich in dem heissen Salmiak auf.

3) Das phosphorsaure und oxalsaure lösen sich auf.

4) Das blausaure scheint sich nicht aufzulösen.

Salpetersaures Ammoniak wirkt als ein sehr unvollkommenes Auflösungsmittel obiger Salze.

Salze des Zinnoxyduls. 1) Das Oxydul scheint sich blos wenig sowohl in der heissen als in der kalten Salmiakauflösung zu lösen.

2) Das phosphorsaure und blausaure Zinnoxydul scheinen sich nicht aufzulösen.

3) Das oxalsaure löst sich in einer warmen Salmiakauflösung leicht.

Das salpetersaure Ammoniak scheint blos auf das oxalsaure eine auflösende Wirkung zu äussern.

Salze des Zinnoxydes. 1) Sie scheinen sich weder im Salmiak, noch im salpetersauren Ammoniak leicht aufzulösen, wenn sie sich überhaupt auflösen.

Wismuthsalze. 1) Das Oxyd und das kohlensaure Wismuthoxyd lösen sich im Salmiak auf.

2) Das phosphorsaure und das basische salpetersaure lösen sich leicht auf.

Das salpetersaure Ammoniak äussert keine merkliche auflösende Wirkung auf die obigen Wismuthsalze.

Die Salze des Kupferoxydes. 1) Das Oxyd löst sich auf, wie diess auch mit dem kohlensauren Kupferoxyde der Fall ist, indem es eine schöne dunkelblaue Auflösung bildet. Ist jedoch das letztere sauer, oder wird Hitze angewendet, so bildet sich eine grüne Auflösung von Kupferchlorid oder Kupferchlorür.

2) Das phosphorsaure, oxalsaure und blausaure Kupferoxyd lösen sich nicht auf.

Salpetersaures Ammoniak löst die letzten drei Salze nicht auf; jedoch löst es das Oxyd und das kohlensaure Salz.

Mangansalze. 1) Das Oxyd löst sich selbst in einer kalten Salmiakauflösung leicht; nicht so das kohlensaure Manganoxyd. Wird die Auflösung des Oxydes erhitzt, so wird es nicht gefällt.

2) Das phosphorsaure Manganoxyd löst sich in dem kalten Salze auf, fällt aber einen Theil.

3) Das blausaure löst sich nicht auf.

Das salpetersaure Ammoniak löst das Oxyd in der Kälte, jedoch nicht das kohlensaure Manganoxyd. Das phosphorsaure wird zum Theil aufgelöst; die Hitze bewirkt jedoch, dass es wieder gefällt wird.

Kobaltsalze. 1) Das Oxyd löst sich sogar in einer kalten Salmiakauflösung, und bildet eine blassrothe Auflösung. Wenn jedoch das blaue Kobaltoxydhydrat vor dem Zusetzen des Salmiaks erhitzt wird, so dass es zum Theil eine braune Farbe annimmt, so löst der Salmiak den braunen Theil des Oxydes nicht auf.

2) Das kohlensaure Kobaltoxyd löst sich sogar in dem kalten Salmiak auf.

3) Das phosphorsaure erleidet eine nicht so vollkommene Auflösung, und das blausaure wird nicht aufgelöst.

Wird blausaures Kali, das in Kobaltsalzen einen grünen Niederschlag bewirkt, zu einer Auflösung solcher Salze in Salmiak hinzugesetzt, so erfolgt ein gelblichbrauner Niederschlag. Das salpetersaure Ammoniak wirkt ganz auf dieselbe Weise wie der Salmiak.

Cadmiumsalze. 1) Das Oxyd und das kohlensaure Cadmiumoxyd lösen sich in einer kalten Salmiakauflösung.

2) Das phosphorsaure und oxalsaure Cadmiumoxyd lösen sich auch in der kalten Salmiakauflösung.

3) Das blausaure löst sich nicht auf.

Das salpetersaure Ammoniak ist ein nicht so vollkommenes Auflösungsmittel der Cadmiumsalze als der Salmiak.

Platinsalze. 1) Das Tripelsalz aus Platin und Kaliumchlorid ist in Salmiak löslich, wie diess auch mit dem Platin und Ammoniakchlorid der Fall ist.

Keine von den Verbindungen der vorhergehenden Metalle mit Schwefel lösen sich in Salmiak, noch in salpetersaurem Ammoniak auf. Bei allen Versuchen wurden die Ammoniaksalze zu den frisch gefällten Oxyden und Salzen hinzugesetzt. Die Auflösung des phosphorsauren Kalkes in Salmiak kann jedoch beinahe, wo nicht völlig, durch einen Ueberschuss von kaustischem Ammoniak gefällt werden. Wird dagegen eine kleine Menge von dem kaustischen Alkali hinzugesetzt, so wird man doch, obschon ein geringer Niederschlag Statt findet, und die Flüssigkeit etwas alkalisch ist, nach dem Filtriren beim Zusatze von kleesaurem Ammoniak finden, dass sie immer noch Kalk enthält. Wenn daher bei der Analyse einer salzsauren Auflösung, von der man glaubt, dass sie phosphorsauren und kohlensauren Kalk enthalte, eine hinreichende Menge von Ammoniak ausser derjenigen noch hinzugesetzt wird, welche nothwendig ist, um die Flüssigkeit etwas alkalisch zu machen, so wird die Auflösung nach dem Filtriren von oxalsaurem Ammoniak gefällt werden, und man könnte dadurch zu der Annahme veranlasst werden, dass kohlensaurer Kalk anwesend war. Würde selbst ein Ueberschuss von Ammoniak angewandt und die Flüssigkeit erhitzt, so könnte derselbe Irrthum entstehen, weil der Ueberschuss von Ammoniak vertrieben worden sein, und die erhaltene Flüssigkeit phosphorsauren Kalk in aufgelöstem Zustande enthalten würde. Dasselbe lässt sich auf den phosphorsauren Baryt und das phosphorsaure Strontian, so wie auch auf die phosphorsaure Magnesia anwenden.

Die in Salmiak löslichen Bleisalze wurden aus dieser Auflösung durch einen Ueberschuss von kaustischem Ammoniak gefällt. Daher sollte man, beim Fällen von Bleiauflösungen durch Schwefel- oder Oxalsäure, wenn ein Ammoniaksalz vorhanden ist, genau darauf sehen, dass die Flüssigkeit stark alkalisch

sei, um der auflösenden Kraft des Ammoniaksalzes entgegen zu wirken. Die Anwesenheit von Blei in solchen Auflösungen würde jedoch durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelwasserstoffammoniak leicht entdeckt werden. Die Unauflöslichkeit des Eisenoxydes und Eisenoxydules in Salmiak, könnte ein Mittel darbieten, sie von mehreren andern Metalloxyden zu scheiden, mit denen dieselben oft verbunden sind, besonders möchte diess bei dem Oxyde der Fall sein. Dadurch könnte das letztere von Blei, Quecksilber, Antimon, Zink, Wismuth, Kupfer und Mangan geschieden werden. Jedoch würde diess in gewissen Fällen nicht angemessen sein, wofern nicht die Menge der obigen Metalle unbeträchtlich wäre. Das Mangan- und Kobaltoxyd könnten wegen ihrer leichten Auflöslichkeit auf diese Weise ohne Schwierigkeit vom Eisen geschieden werden.

---

## 2) *Ueber die Gährung.*

(L'Institut No. 199. März 1837. S. 73.)

In der Sitzung der philomatischen Gesellschaft zu Paris vom 18ten Februar 1837 theilte Herr Cagniard-Latour eine Reihe von Untersuchungen über die weinige Gährung mit.

In der Sitzung vom 9ten Juli 1836 hatte er bereits erwähnt, dass, als er trockne Weinhefe einer Temperatur von — 5° C. aussetzte, er erkannt habe, dass diese Hefe nachher den Zucker eben so gut als nicht gefrorne Hefe zur Gährung zu bringen vermöge. Als er neuerlich eine gewisse Menge fester Kohlensäure von Herrn Thilorier erhalten hatte, vermischte er diese Säure mit ein wenig trockner Bierhefe, die zuvor sehr fein gepülvert worden war. Obgleich die Hefe auf diese Weise einer Temperatur von ungefähr — 90° C. ausgesetzt worden war, so zersetzte sie doch nachher den Zucker eben so kräftig, als ähnliche gepülverte Bierhefe, die der Erkältung nicht unterworfen worden war.

---

### *3) Ueber das Fuselöl der Kartoffeln.*

(L'Institut No. 199. März 1837. S. 69.)

In der Sitzung der Pariser Akademie vom 27ten Februar theilte Herr August Cahours Folgendes vorläufig mit:

Da Herr Dumas bei der mit dem Fuselöle der Kartoffeln angestellten Analyse für die Zusammensetzung desselben die Formel $C_{20}$ $H_{24}$ $O_2$ bestimmt hatte, die 4 Volumen Dampf entspricht, so glaubte ich, dass diese Zusammensetzung in die Classe des Alkohols und Holzgeistes gesetzt werden könnte, was mich vermochte, dasselbe einer genauern Untersuchung zu unterwerfen. Wirklich weicht die für die Dichtigkeit des Dampfes dieser Substanz erhaltene Zahl wenig von der ab, welche die nach der Hypothese angestellte Berechnung giebt, wonach seine Zusammensetzung so sein würde, dass ein Volumen durch ein Volumen Kohlenwasserstoffgas $C_5$ $H_5$ und ein Volumen Wasserdampf dargestellt würde, dergestalt, dass die vorhergehende Formel folgendermaassen zerlegt werden könnte: ($C_{20}$ $H_{20}$, $H_4$ $O_2$).

In der Absicht, diese Hypothese zu bestätigen, unternahm ich Versuche, die mir die Frage entschieden zu haben scheinen. Unter den erhaltenen Resultaten werde ich folgende anführen:

Das mit Schwefelsäure behandelte Oel, bei einer gelinden Wärme und selbst bei gewöhnlicher Temperatur concentrirt, bildet eine sehr deutliche Säure, die zum Radical $C_5$ $H_5$ hat. Diese Säure, mit den Basen in Verbindung gebracht, bildet auflösliche Zusammensetzungen, deren Analogie mit den schwefelweinsauren Salzen unbestreitbar ist. So wird zum Beispiel das Barytsalz durch die Formel dargestellt:

$$BaO + SO_3, C_{20} H_{20}, H_6 O_3.$$

Uebrigens sind diese Salze durch ihre charakteristischen Eigenschaften leicht von einander zu unterscheiden.

Bringt man das Oel mit Jod oder Phosphor in Berührung, so entwickelt sich ein ätherartiger Stoff, dessen Geruch schwach knoblauchartig ist, dessen Siedepunct nicht so hoch ist, als der des ursprünglichen Oeles, und der sich auf dieselbe Weise wie der Jodwasserstoffäther darstellen lässt.

Endlich haben mir die Salpetersäure und das Chlor Producte gegeben, von denen ich zu einer andern Zeit umständlicher sprechen werde.

---

## 4) *Ueber Pflanzenfarbestoffe.*

(L'Institut No. 197. Februar 1837. S. 59.)

In der Sitzung der königlichen Societät zu Edinburg vom 21ten März 1836 theilte Dr. Hope folgende Beobachtungen über die Farbestoffe der Blätter und Blumen mit.

Nach einigen einleitenden Bemerkungen über den Gegenstand seiner Untersuchungen und nachdem er die verschiedenen Schriftsteller, die sich mit dem Gegenstand dieser Abhandlung beschäftigt haben, durchgenommen hat, erklärt Dr. Hope verschiedene Ausdrücke, deren er sich in seiner Abhandlung bedient hat. Er nimmt zum Beispiel die Benennung *Chromule* an, die Herr Dreandalle für die verschiedenen Farbstoffe, welche die Blätter und Blüthen der Pflanzen darbieten, vorgeschlagen hat; er fügt noch ausserdem hinzu, dass unabhängig von der Chromule in einigen Theilen der Pflanzen ein wahrscheinlich farbloser Stoff vorhanden sei, der durch die Wirkung der Säuren roth werde, und durch die der Alkalien in Gelb oder Grün übergehe, und dass er für diese Substanz, die Herr Ellis *farbigen Stoff* genannt hat, den Namen *Chromogen* vorschlage. Da eine Pflanzenaufgüssen zugesetzte Säure eine rothe Färbung erzeugt, und ein Alkali eine gelbe oder grüne Farbe, so hat man allgemein geschlossen, dass diese beiden Arten von Reagentien auf ein und dasselbe farbige Princip wirkten. Der Hauptzweck der Arbeit des Verfassers ist, zu zeigen, dass das Chromogen oder das färbbare Princip nicht eine einfache Substanz sei, und dass es zwei verschiedene Principien enthalte, von denen das eine rothe Verbindungen mit den Säuren bilde; er giebt diesem den Namen *Erythrogen*, und das andere mit den Alkalien gelbe Verbindungen; diess schlägt er vor *Xanthogen* zu nennen.

Zur Bestätigung dieser Meinung stellte der Dr. Hope eine grosse Menge Versuche mit den Blättern und Blüthen der Pflanzen vermittelst verschiedener Agentien, wie Wasser, Alkohol, Säuren, Alkalien, an, und er hat die Resultate derselben in Tabellen vorgelegt.

Die erste dieser Tabellen giebt das Resultat der mit den Blättern einer grossen Anzahl von Pflanzen vorgenommenen Versuche, welche zu dem allgemeinen Schlusse führen, dass unabhängig von dem grünen Chromule oder *Chlorophyll*, wie

mehrere Schriftsteller es nennen, alle Blätter Xanthogen enthalten und dass keines derselben, mit Ausnahme derer, die einige vom Grün verschiedene Farben haben, Erythrogen enthalte.

Die zweite Tabelle bietet das Resultat von der Wirkung der nämlichen Agentien auf die weissen Blüthen dar, welche alle, an Zahl ungefähr 30, Beweise gegeben haben, dass sie Xanthogen enthalten, aber kein Erythrogen, noch auch gefärbtes Chromule von irgend einer Art.

Die dritte Tabelle bietet die mit den gelben Blüthen erhaltenen Resultate dar, und enthält den allgemeinen Schluss, dass das gelbe Chromule hinsichtlich seiner Natur in den verschiedenen Blüthen verschieden sei. Alle die, welche den Versuchen unterworfen wurden, enthielten Xanthogen, aber kein Erythrogen.

Die vierte Tabelle giebt das Resultat der Versuche mit den rothen Blüthen, und es wird daraus der allgemeine Schluss gezogen, dass, obschon das rothe Chromule eine grosse Verschiedenheit der Charaktere dabietet, die rothen Blüthen Xanthogen und Erythrogen zugleich und in Menge enthalten.

In der fünften Tabelle ist das Resultat der Versuche mit den blauen Blüthen enthalten. Diese Tabelle führt zu der allgemeinen Bemerkung, dass das blaue Chromule hinsichtlich seiner Charaktere in den verschiedenen Blüthen verschieden sei, besonders aber darin, dass es eine sehr verschiedene Auflöslichkeit im Wasser oder Alkohol zeigt, indem es mit beiden Auflösungsmitteln bald eine gefärbte, bald eine farblose Auflösung hervorbringt. Endlich aber auch darin, dass diese beiden Arten von Auflösungen die farbigen Principe, welche Xanthogen und Erythrogen heissen, enthalten.

Die sechste, zehn orangenen Blüthen gewidmete Tabelle zeigt auch, dass das Chromule von dieser Farbe in jeder Pflanze verschieden sei, dass aber diese alle zwei färbenden Principe enthalten.

Die siebente Tabelle bezieht sich auf Versuche, die mit zwanzig purpurfarbenen Blüthen angestellt wurden, welche zu den nämlichen Schlüssen, wie die obigen geführt haben.

Die achte Tabelle giebt die Versuche mit den gefärbten Chromulen, die man in andern Theilen der Pflanzen findet, vor-

nehmlich in der Blüthenkrone, dem Kelche, den Brakteen, den farbigen Blättern, den Früchten, in der Oberfläche der Wurzeln, die sich alle wie die entsprechenden farbigen Chromulen der Blüthen verhalten.

Der Lackmus (tournesol) bot das einzige, aber sehr interessante Beispiel von einer Substanz dar, die eine sehr reichliche Menge Erythrogen, aber kein Xanthogen enthält.

Der Verfasser hat die allgemeinen Thatsachen in tabellarische Form gebracht, die sich auf das Vermögen der schwefligen Säure beziehen, die Chromule der Pflanzen zu entfärben. Mag diese Säure nun in Gasform oder in flüssigem Zustande angewendet werden, so entfärbt sie das Chromule der Blätter nicht. Eben so wenig wirkt sie auf die weissen Blüthen, sie konnte keine der zwanzig gelben Blüthen entfärben, die ihrer Wirkung unterworfen wurden, dreissig bis vierzig rothe Blüthen wurden entfärbt, mit Ausnahme zweier oder dreier; von zwanzig blauen Blüthen widerstanden blos zwei, Commelina coerulea und die blaue Centaurea cyanus, ihrer bleichenden Wirkung; sie entfärbte einige orangene Blüthen, gab aber den andern ein glänzendes Gelb; sie entfärbte auch alle den Versuchen unterworfenen purpurfarbenen Blüthen, mit Ausnahme der purpurfarbenen Centaurea cyanus, die blau wurde, und der Scabiosa atropurpurea, welche roth wurde. Diese Säure wirkte gleichfalls auf das farbige Chromule, welches man in den andern Theilen der Pflanzen ausser den Blüthen findet. So bleichte sie die inwendigen Blätter des Rothkohles, die eine helle Purpurfarbe haben, völlig, während sie die auswendigen Blätter, die eine bläuliche Purpurfarbe haben, grün machte. Sie gab verschiedenen Blättern eine grüne Farbe, welche entweder erst ihrer ganzen Oberfläche, wie die Blätter der rothen Rübe, oder blos auf einigen Theilen, wie mehrere Arten von der Dracaena, rothe Nuancen hatten. Endlich entfärbte sie einige Früchte, während die andern ihrer Wirkung widerstanden.

Endlich verbreitete er sich in eine weitläufige Erörterung über den Einfluss des Lichtes bei Erzeugung der verschiedenen Chromulen, und suchte zu beweisen, dass es zur Erzeugung des Chlorophylls der Blätter und der farbigen Chromule, die sich während der herbstlichen Färbung dieser Organe bilden, unerlässlich sei, nicht aber zur Bildung einiger der glänzend-

sten Farben der Blüthen und Früchte, und dass es zu keine derselben wesentlich sein könne.

Die Abhandlung schliesst mit folgenden allgemeinen Sätzen: Es bestehen also in den Pflanzen zwei besondere farbige Principe, zwei Arten von Chromogen, das eine, welches mit den Säuren rothe Verbindungen bildet, und das man Erythrogen nennt, und das andere, welches mit den Alkalien gelbe Verbindungen giebt und Xanthogen heisst. Die zwei Principe zeigen sich in den rothen und blauen Blüthen und in den Blättern einiger Pflanzen zugleich, welche die erstern von diesen Farben haben. Alle grüne Blätter, alle weisse und gelbe Blüthen, eben so wie die weissen Früchte enthalten blos Xanthogen, der Lackmus hat viel Erythrogen, enthält aber kein Xanthogen. Die Chromule von verschiedenen Farben können im Allgemeinen als verschiedene vegetabilische Principe oder als Zusammensetzungen betrachtet werden, die mit einer ihnen eigenthümlichen Farbe begabt sind, welche zuweilen mit dem Chromogen innig vereinigt oder chemisch damit verbunden ist, und zuweilen in keiner Beziehung zu ihm steht, bisweilen endlich, aber selten, Zusammensetzungen des Chromogen mit Säuren oder Alkalien bildet.

Der zweite Theil der Abhandlung, den sich der Verfasser für eine andre Zeit vorbehält, wird Untersuchungen über den speciellen Charakter und die Eigenthümlichkeiten der beiden, Xanthogen und Erythrogen genannten, farbigen Principe enthalten.

## Organische Chemie.

---

### I.

### *Beiträge zur Kenntniss des Theïns,*

von

Dr. GÜNTHER, aus Petersburg.

Nachstehende chemische Untersuchung hat Herr Dr. Gün-
her in meinem Laboratorium mit Sorgfalt angestellt, so dass
h denselben zur Mittheilung seiner Beobachtungen glaubte
afordern zu dürfen. Zwar können diese Untersuchungen kei-
en Anspruch darauf machen, alles in Betreff der Bestandtheile
es grünen Thees Wissenswerthe genügend ermittelt zu ha-
en; gleichwohl enthalten sie hinreichende Andeutungen, um
ie Aufmerksamkeit der Chemiker aufs Neue auf eins der
richtigsten Lebensbedürfnisse zu lenken, über welches von
Zeit zu Zeit widersprechende, bisweilen auch das Publicum
hne Noth beunruhigende Meinungen geäussert worden sind.
Ein besonderes wissenschaftliches Interesse hat ohne Zweifel
lie nähere und genaue Kenntniss des *Theïns*, über dessen
Eigenschaften noch immer Ungewissheit herrscht, weil es
schwer hält, diesen zwar krystallisirenden, aber durch kein
Fällungsmittel niederzuschlagenden Pflanzenstoff in hinreichender
Menge vollkommen rein darzustellen. H. Wackenroder.

---

Indem ich mich vor einiger Zeit mit Nachforschungen über
lie Cultur des *Theestrauches* und die Zubereitung des *grünen*
Thees beschäftigte, schien es mir von Interesse zu sein, auch
auf das *Theïn* meine Aufmerksamkeit zu richten, welcher ei-
genthümliche Pflanzenstoff zuerst von Oudry (s. Fechner's
Repert. Bd. II, S. 678) 1827 entdeckt worden ist. Das über

das *Theïn* Bekannte ist aber so wenig genügend, dass man an der Existenz dieses Stoffes wohl zweifeln möchte. Daher machte ich es mir zunächst zur Aufgabe, das Vorhandensein desselben zu bestätigen und dann die einfachste und kürzeste Methode zur Abscheidung des Theïns auszumitteln.

Darstellung.

1) Statt des von Oudry angewendeten Souchong-Thees bediente ich mich eines guten Haysan-Thees, befolgte jedoch die von Oudry angegebene Methode. Ich extrahirte nämlich 1/4 Pfund dieses Thees mit Wasser in der Wärme, dampfte den Auszug ab und behandelte das Extract mit Alkohol von 85°. Diesen weingeistigen Auszug dampfte ich wieder ab, löste das hinterbliebene Extract in Wasser wieder auf und digerirte nun mit Magnesia usta. Das von der Magnesia abfiltrirte Flüssige lieferte beim Abdampfen ein sehr gerbestoffreiches Extract, dessen Oberfläche nach 24 Stunden das auskrystallisirte Theïn deutlich wahrnehmen liess. Die abgeschiedene Magnesia hingegen gab, im Widerspruch mit den Erfahrungen von Oudry, an den Weingeist, womit sie wiederholt in der Wärme digerirt wurde, nur wenig Theïn ab, und dieses war auch nach dem Verdampfen des Alkohols vom grünen Farbstoff noch sehr verunreinigt.

2) Ein ganzes Pfund einer geringeren Sorte Thees wurde hierauf angewendet und so ziemlich derselbe Weg nur mit der Abänderung befolgt, dass die mit Magnesia behandelte braune Flüssigkeit abgedampft und das Extract abermals mit Alkohol wiederholt ausgezogen und dieser Auszug nun zur Krystallisation befördert wurde. Da aber selbst hier das Resultat mir nicht genügte, so löste ich das erhaltene unreine Theïn wieder in Wasser auf, fällte mit basisch essigsaurem Bleioxyd den Rest von Gerbestoff, entfernte dann das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff und dampfte nun die fast farblose Flüssigkeit bis zur hinlänglichen Concentration ab. So erhielt ich denn auch nach 48 Stunden zu Büscheln vereinigte, nur noch schwach gelblich gefärbte Nadeln von Theïn, die vom anhängenden Pflanzenschleim, durch wiederholtes Behandeln mit Weingeist gänzlich befreit, nun durchaus reines Theïn waren.

3) Hierauf bereitete ich, ohne Anwendung von Wärme, einen geistigen Auszug aus gröblich zerriebenem Thee, wel-

cher durchgeseiht und filtrirt wurde. Diesen Theeauszug versetzte ich mit basisch essigsaurem Bleioxyd so lange, als noch eine Trübung entstand. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit schaffte ich das überschüssig hinzugefügte Blei mit Schwefelwasserstoff fort und concentrirte endlich die vom Schwefelblei befreite, schwach grünlich gefärbte Flüssigkeit erst durch Destillation, dann durch Abdampfen in einer Schale bis zur Consistenz eines dicken Syrups. Dieser Syrup wurde nun ebenso mit Talkerde behandelt, wie oben angeführt worden ist. Das Resultat war indess auch hier wenig genügend, da die zwar nicht unbedeutende Menge des nach 24 Stunden auf der Oberfläche auskrystallisirten Theïns noch sehr unrein war und zur Reinigung einer sehr langwierigen Operation bedurfte. Wenn indessen die Eigenschaft des Theïns, sich in Spiritus sehr leicht, in Wasser hingegen schwerer aufzulösen, benutzt wurde, so konnte doch durch abwechselnde Anwendung dieser beiden Flüssigkeiten bald früher, bald später eine gewisse Quantität von allem Farbestoff freier Krystalle des Theïns gewonnen werden. Um das Verfahren zur Abscheidung des Theïns abzukürzen und der ermüdenden Operation zur Reinigung desselben, mit welcher man nach der angegebenen Methode der Abscheidung stets zu kämpfen hat, zu entgehen, versuchte ich folgende Methode, welche ich bis jetzt für die vorzüglichste halten muss.

4) Einen mit 85° Alkohol in der Kälte bereiteten Auszug aus 1 Pfund der besseren grünen Theesorten destillirte ich ab und verdampfte denselben dann weiter in einer Schale bis zur Consistenz eines weichen Extractes. Das Extract kochte ich mit der 12fachen Quantität Wasser ein paar Mal auf und überliess hierauf das Ganze der Ruhe. Nach 24 Stunden hatte sich das im Thee enthaltene Pflanzenharz vollkommen abgeschieden und konnte durch Decantiren und Filtriren von der darüber befindlichen weingelben Flüssigkeit getrennt werden. Aus dieser Flüssigkeit nun glaubte ich das Theïn mit leichter Mühe abzuscheiden, indem ich sie, wie oben, mit basisch essigsaurem Bleioxyd u. s. w. behandelte; allein ich war nicht im Stande, auch nur eine Spur von Theïn abzuscheiden. Dieser Umstand führte mich zu der Vermuthung: es könnte das Theïn bei dem oben abgeschiedenen und aufbewahrten Harze geblieben sein, deshalb

löste ich letzteres wieder in Alkohol auf und versetzte die dunkelgrüne Auflösung mit basisch essigsaurem Bleioxyd, so lange noch ein Niederschlag sich bilden wollte, und schaffte das überschüssige Blei aus der abfiltrirten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff fort. Die über dem Schwefelblei befindliche geistige Flüssigkeit erschien wasserhell und lieferte beim Abdampfen 3 Linien lange und 1 Linie dicke, auf dem Boden der Schale befindliche farblose Nadeln. Aus der Mutterlauge setzten sich, bei weiterem Eindampfen, zusehends noch sternförmig vereinte Nadeln des Theïns ab.

Diese sonderbare Eigenschaft des Theïns, bei dieser Art der Abscheidung mit dem Harze gefällt zu werden, möchte wohl einer Verwandtschaft des Theïns zum Harze zuzuschreiben sein, wodurch zugleich die Abscheidung des Theïns erleichtert wird.

Ich muss nur bedauern, wegen Kürze der Zeit diesen Versuch nicht wiederholen und, nach dieser zuverlässigsten Methode, das Theïn in den verschiedenen Theesorten auch quantitativ bestimmen zu können. Die immer nur geringe Menge des gewonnenen Theïns verhinderte mich gleichfalls, diesen Pflanzenstoff einer Elementaranalyse zu unterwerfen, und ich musste mich vorläufig nur mit der Erforschung seiner wichtigsten Eigenschaften begnügen. Während ich mir vorbehalten muss, bald nach der Rückkehr in mein Vaterland, wo ich auch der Quelle der verschiedenen Theesorten näher stehe, und wo die Auswahl desselben erleichtert ist, das noch Fehlende zu ergänzen, mögen die folgenden Angaben der Eigenthümlichkeiten des Theïns, so weit ich dieselben erforschen konnte, einstweilen genügen.

### Eigenschaften.

Das *Theïn* krystallisirt aus seiner wässerigen Auflösung, so wie auch aus seiner Auflösung in Aether in zusammengehäuften, byssusähnlichen, farblosen Krystallen. In nicht vollkommen reinem Zustande krystallisirt es aus seiner wässerigen Auflösung auch wohl in zu Gruppen vereinigten Nadeln. Bei freiwilliger Verdunstung auf einem Uhrschälchen krystallisirt es aus der weingeistigen Auflösung baumförmig, und aus einer sehr wässerigen, nur schwach geistigen Auflösung in linien-

dicken, auch zuweilen in sehr schönen feinen, seidenartig glänzenden Nadeln. Es ist geruch- und geschmacklos und is ohne Wirkung auf die Pflanzen-Pigmente. Im Platinlöffel ein wenig erhitzt, schmilzt es unter Entwickelung weisser, schwach aromatisch riechender Dämpfe zu einem gelblichweissen Liquidum, welches beim Erkalten zu einer harzähnlichen, durchsichtigen Masse erstarrte; etwas stärker erhitzt wird aber die Masse grau, beim Erkalten krystallinisch und giebt beim Zerreiben ein graues Pulver; noch stärker erhitzt, bläht sie sich nur sehr wenig auf und verflüchtigt sich endlich vollständig, ohne merklich Kohle zu hinterlassen. In einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt, schmilzt es ebenfalls zu einem gelben Liquidum und giebt Wasser aus; stärker erhitzt wird es in weissen, das Curcumapapier nicht bräunenden Dämpfen verflüchtigt, welche sich verdichten, zu gruppenförmig vereinigten Spiesschen. Es löst sich auf in 100 Theilen Wassers bei + 5° C. und in jeder Menge heissen Wassers; bei + 20° C. in 25 Theilen Alkohol von 85 p. C.; in Aether, sehr leicht in Rosmarinöl, aber nicht in Terpenthinöl. Mit Säuren scheint dasselbe sich zu mehreren Salzen verbinden zu können, namentlich giebt es mit Schwefelsäure ein saures und neutrales Salz, welche beide leichter in Wasser, als in Weingeist auflöslich sind. Mit der Salpetersäure, wovon es sehr leicht und farblos aufgelöst wird, liefert es ein neutrales Salz, welches in der Krystallisation vom Theïn selbst nicht abweicht. An einer Verbindung mit Salzsäure, worin sich das Theïn ebenfalls leicht auflöst, möchte ich auch noch nicht zweifeln. Beim Behandeln des Theïns mit Citronensäure wollte kein citronensaures Salz auskrystallisiren. Mit den übrigen organischen Säuren konnte ich keine Versuche zur Hervorbringung von Salzen vornehmen, weil mir zur Zeit die dazu nöthige Menge von *reinem* Theïn fehlte.

Bemerkungen über den Kupfergehalt im grünen Thee, so wie auch über den Schaden oder Nutzen des Genusses des Theegetränkes.

Es ist eine hinlänglich bekannte Sache, dass dem so allgemein verbreiteten und in einigen Ländern besonders so hoch geschätzten Theegetränk von Einigen eine schädliche Wirkung zugeschrieben wird, obgleich der Thee schon im Jahre 1610

in Europa verbreitet und vor mehr als 200 Jahren in England sogar als Heilmittel verkauft wurde. Freilich eignet sich das Theegetränk hauptsächlich für nördliche Klimate oder für Gegenden, wo Mangel an gutem Wasser herrscht, wie z. B. in einigen Gegenden China's. Ebenso nöthigt die physische Beschaffenheit nördlicher, nebeliger Länder die Bewohner zu solchen Getränken, wie der Thee, die gerade hier unschädlicher werden, als unter andern Himmelsstrichen. Wenn man aber auch in den südlichen Ländern dem Theegetränke in gleicher Weise huldigt, wie im Norden, so ist diess ein Missbrauch, der oft die nachtheiligsten Folgen nach sich zieht; denn übermässiger Genuss des Thees verursacht besonders Erschlaffung der Baucheingeweide, führt auch wohl Brüche (herniae) herbei, und bringt man noch dazu in Anschlag, dass er auch vermöge seiner chemischen Bestandtheile, wie Gerbestoff, welcher besonders in den Theeblättern vorwaltet, auf die Nerven wirke, so sieht man leicht ein, wie übermässiger Genuss des Thees schaden kann. Dagegen muss zugegeben werden, dass er auch in wärmeren Ländern, bei grosser Ermüdung nach Reisen u. dergl. sehr zweckmässig und erquickend sei und dass die Stärke desselben, so wie die Reizbarkeit der ihn geniessenden Personen gar sehr in Anschlag gebracht werden müsse, wenn es sich um den Nutzen oder Schaden des Getränkes handelt. Dabei ist nicht zu übersehen, dass das Getränk, je nachdem es kalt oder warm genossen wird, auch verschiedene Wirkungen zeigt; denn als bekannt darf man voraussetzen, dass der kalte Thee, oder richtiger der kalte Theeaufguss, in welchem ein bedeutend geringerer Theil Gerbestoff enthalten sein muss, als in dem heiss bereiteten, stärkt und daher auch bei Ueberladung des Magens ganz an seiner Stelle ist, während der warme Thee mehr erschlafft und überhaupt andere Wirkungen wahrnehmen lässt.

Wollte man aber die Gründe vorkommender schädlicher Wirkungen in einem dem Thee, vorzüglich dem grünen, anhängenden Kupfergehalt suchen, oder wohl gar die grüne Farbe desselben dem Kupfergehalt zuschreiben, wie ich selbst schon oft Gelegenheit hatte, diese Meinung zu hören, so geschieht diess mit Unrecht, denn die Menge Kupfer, welche beim Trocknen oder Rösten des Thees hineingekommen sein kann, ist zu

geringe, als dass man ihr eine schädliche Wirkung zuschreiben könnte, und darf man den Angaben Meyer's über die Zubereitung der abgelesenen Theeblätter in China Glauben schenken, so begreift man auch nicht, wie Kupfer, wenigstens in grösserer Menge, in den röstenden Thee kommen sollte, denn nach Meyer breitet man in China und anderen, den Theestrauch anbauenden Ländern, die abgelesenen Blätter auf grossen flachen eisernen, etwas schräg eingemauerten Pfannen aus. Hier werden sie anfänglich unter gelinder Wärme zum Welken gebracht und trocknen allmählig durch anhaltende Hitze gänzlich zusammen; alsdann schüttet man die erhitzten Blätter auf Matten aus, reibt sie mit den flachen Händen, thut sie nach dem Erkalten von Neuem in die Pfannen und reibt sie abermals, bis der Thee ganz getrocknet ist. Die Blätter verlieren dadurch $\frac{3}{5}$ ihres ganzen Gewichtes.

Der schwarze Thee, welcher, wie wir jetzt von Abel, Kämpfer, Thunberg, Siebold, Meyer und Andern wissen, von ein und derselben Pflanze abstammt, hat seine dunkle Farbe von der Bereitungsweise auf nassem Wege, während der grüne Thee durch die bereits angegebene Trocknung seine grüne Farbe behält. Der schwarze Thee wird nämlich bereitet, indem man die grünen Blätter in Sieben heissen Wasserdämpfen aussetzt, und erst dann die so völlig imprägnirten Blätter in eisernen Pfannen trocknet. Es kann also in den, auf eisernen Pfannen getrockneten Thee kein Kupfer gelangen. Sollten vielleicht doch hin und wieder blank gescheuerte Kupferplatten zum Trocknen genommen werden, so müsste ja der schwarze Thee um so mehr Kupfer enthalten, da das Kupfer durch die durchnässten Blätter der Oxydation leichter ausgesetzt ist und so als Oxyd leichter in die trocknenden Theeblätter gebracht werden kann.

Vielleicht rührt die Meinung über den kupferhaltigen Thee auch theilweise noch daher, dass vor mehreren Jahren unverzeihliche Betrügereien in England vorgekommen, wo man aus dem Theestaub, oder auch wohl aus dem Staube anderer Kräuter und klebrigen Substanzen einen Teig machte, aus welchem man dann die Form getrockneter Theeblätter nachkünstelte und ihnen die grüne Farbe durch kohlensaures Kupferoxyd gab. (Buchner's Repert. Bd. VIII, Heft II, S. 212. Nürnberg 1820.)

Diese und noch einige andere Missbräuche, so wie die verschiedenen Irrthümer forderten nun auch mich auf, Untersuchungen mit dem grünen Thee sowohl, als auch dem schwarzen Thee vorzunehmen, um so mehr, als Sarzeau, welcher in neuerer Zeit seine Aufmerksamkeit auf die Gehalte der Vegetabilien an Kupfer insbesondere richtete (vgl. Pharmaceut. Centralblatt. 1830. S. 409, u. 1833. S. 4), nichts von einem Kupfergehalte des grünen Thees erwähnt.

Zu dem Ende nun äscherte ich mehrere Sorten des grünen und schwarzen Thees ein. Ich erhielt beim Einäschern des grünen Thees aus 100 Gramm 5 Grm. oder 5 p. C. Asche, welche ich beiläufig auch noch näher untersuchte, und ich fand sie bestehend aus schwefelsauren und salzsauren Salzen, phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Talkerde, ausserdem einer beträchtlichen Menge Mangan, woran mancher schwarze Thee sehr reich ist. Diese angegebene Menge von Asche kann man im Durchschnitt immer annehmen.

Diese Resultate durch ausführlichere und genauere Untersuchungen zu vervollständigen, muss ich mir ebenfalls bis auf gelegnere Zeit vorbehalten. Mein Hauptzweck war hier nur auszumitteln, ob Kupfer in dem Thee enthalten sei. Ich glaube vorläufig annehmen zu können, nach 3 Versuchen mit *grünem* Thee, dass in ½ Pfund = 8 Unzen desselben enthalten sind, 0,0005 Grn. *Kupfer*, welches in metallischer Form daraus abgeschieden wurde. Uebrigens enthält aber dem Augenschein nach der *schwarze* Thee *reichlichere* Spuren von Kupfer, als der grüne Thee.

Werden wir uns also erst genau überzeugt haben, dass die Zubereitung des Thees wirklich auf blanken, eisernen Pfannen geschieht, so bleibt uns nichts weiter übrig, als dieses Minimum von Kupfer, als einen constanten chemischen Bestandtheil der Theeblätter und des Theestrauches überhaupt anzusehen. Wäre es mir möglich gewesen, so viele frische Theeblätter zu bekommen, dass ich beim Einäschern auf günstige Resultate hätte rechnen können, so wäre hoffentlich der Zweifel über das durch den Boden dem Theestrauch zu Theil gewordene Kupfer beseitigt worden; so aber blieb mir nur die Hoffnung, mit der Zeit zu diesen Untersuchungen mit dem dazu nöthigen Material unterstützt zu werden.

---

## II.

## *Notiz über den Urin eines Cholera-Kranken.*

von

A. Vogel, in München.

Mit dem Namen *Cholera-Urin* kann man eigentlich die Flüssigkeit, von welcher hier die Rede sein wird, nicht belegen, weil sich bei den Kranken eines exquisiten Cholera-Falles fast gar kein Urin absondert; auch ist die Harnblase solcher Cholera-Kranken immer sehr zusammen gezogen, und hat nach den Beobachtungen des Herrn Obermedicinalrathes Dr. Döllinger zuweilen nur die Grösse eines Taubeneies. Zu bemerken ist, dass die verschiedenen Arten von Urin, welche mir von dem königl. Leibarzte, Herrn Geheimenrathe von Breslau zur Untersuchung übergeben waren, zwar von dem nämlichen Individuum, bei welchem die heftigsten Cholera-Symptome gerade vorüber waren, herrührten, aber nicht von selbst gelassen, sondern mit Hülfe eines Katheders ausgeleert wurden. Mehrere Tage hinter einander wurde der Urin durch das Katheder abgelassen, und mir dann sogleich zur Prüfung übergeben; die Quantität desselben betrug jedes Mal beinahe ein bayerisches Maass.

Der Urin vom ersten Tage war von tief braungelber Farbe, etwas trübe, ohne indessen einen Bodensatz zu haben. Der Geruch nicht unangenehm. Specifisch. Gew. = 1008.

Er enthielt eine freie Säure, nämlich Milchsäure, und die Lackmustinctur wurde stark davon geröthet.

Bekanntlich wird der Urin eines gesunden Individuums, mit Ausnahme der Kleesäure von keiner Säure getrübt; in diesem sogenannten Cholera-Urin bewirken aber weder die Kleesäure, noch die auflöslichen kleesauren Salze die leiseste Trübung, was auf die gänzliche Abwesenheit von Kalkverbindungen hindeutet.

Hingegen wird der erwähnte Cholera-Urin durch Zusatz von Salpetersäure stark getrübt, und die dadurch abgeschiedenen gelbgrünen Flocken nehmen bald eine röthliche Farbe an. Der Urin selbst bekam durch den Zusatz von Salpetersäure einen Stich in's Grünliche.

Dieser Farbenwechsel vom Gelben in's Grünliche und Rothbraune ist noch viel bemerkbarer, wenn der Urin zuvor bis auf

$^1/_{10}$ seines Volumens langsam, ohne ihn zu kochen, abgedampft wird; die bezeichneten Veränderungen geben die Gegenwart des Farbestoffs der Galle auf die deutlichste Weise zu erkennen.

Beim Aufkochen trübt sich der Urin bedeutend und setzt eine grosse Menge weisser Flocken ab; die von den Flocken abfiltrirte Flüssigkeit ist klar, und hat von ihrer gelben Farbe nichts verloren.

Die durch das Aufkochen abgesonderten Flocken verhielten sich ganz wie Eiweissstoff, welcher in dem Urin aufgelöst war; diesem Gehalt von Eiweiss ist es auch zuzuschreiben, dass der frische ungekochte Urin von Gallus-Infusum so wie von Chlor-Wasser stark getrübt wird, was mit dem Harn eines gesunden Inviduums kaum merklich der Fall ist.

Der Urin wird weder durch Kali, noch durch Ammoniak getrübt, weshalb er auch keine Magnesia-Salze aufgelöst enthält; demnach befindet sich im Urin Phosphorsäure, welche an Natron und Ammoniak gebunden ist; durch Kalkwasser entsteht nämlich eine starke Trübung und ebenso durch ammomoniumhaltige schwefelsaure Magnesia, wodurch die Gegenwart von Phosphorsäure angedeutet wird.

Der Urin enthält eine ungewöhnlich geringe Menge von Chlor-Verbindungen, denn der durch salpetersaures Silber entstandene Niederschlag löst sich in Salpetersäure bis auf eine geringe Spur wieder auf. Der durch salpetersaures Quecksilber-Oxydul entstandene Niederschlag ist zwar anfangs weissgrau, nimmt aber in kurzer Zeit eine schwarze Farbe an, was mit dem gesunden Urin entweder gar nicht, oder zuweilen nur in einem sehr geringen Grade der Fall ist.

Das Vorhandensein der schwefelsauren Salze ist in diesem Cholera-Urin auffallend grösser, als im Harn eines gesunden Menschen, denn von dem durch salzsauren Baryt entstandenen Niederschlag bleibt nach der Behandlung mit Salpetersäure eine grosse Menge von schwefelsaurem Baryt zurück. Ausserdem enthielt dieser Cholera-Urin: Harnstoff, Harnsäure, Milchsäure, Mukus oder Harnblasenschleim, und die gewöhnlichen im Urin vorkommenden Salze, mit Ausnahme derjenigen, welche Kalk oder Magnesia zur Basis haben; auch enthielt er nur eine auffallend geringe Menge von salzsauren Salzen.

Der an dem folgenden Tage durch das Katheder ausge-

leerte Urin war weniger dunkel gefärbt, als der vom ersten Tage; den Gallenstoff konnte ich nicht mehr darin wahrnehmen. Das salpetersaure Quecksilberoxydul wurde nicht mehr davon grau, und der dadurch entstandene Niederschlag nahm auch mit der Zeit keine schwarze Farbe an, sondern blieb weiss. Die Kalksalze waren hier wieder, obgleich noch in geringer Menge, zugegen.

Der am 3ten Tage ebenfalls durch das Katheder abgesonderte Urin enthielt den Kalk, welcher in dem Urin des 1sten Tages gänzlich fehlte, wieder in der geeigneten Quantität, auch waren die salzsauren Salze, welche in dem Urin des 1sten Tages kaum wahrnehmbar waren, wieder so vorhanden, wie im Urin eines gesunden Individuums. Die Eigenschaft, wodurch der am 1sten Tage gelassene Urin von dem der folgenden Tage auf eine auffallende Weise abweicht, besteht darin, dass das salpetersaure Quecksilberoxydul in demselben schnell einen schwarzgrauen Niederschlag bildet. Dieser Niederschlag gewaschen und getrocknet enthielt aber kein reducirtes metallisches Quecksilber, sondern bestand ausser dem phosphorsauren Quecksilber aus Schwefelquecksilber mit coagulirtem Eiweiss. Das schwarze Schwefel-Quecksilber kann wohl nur der grossen Menge des im Urin enthaltenen Eiweisses, welches immer sehr schwefelhaltig ist, zugeschrieben werden.

Der einige Tage später gelassene Urin war gänzlich frei von Eiweiss, so wie von Gallenstoff, und enthielt nun wieder Kalk, so wie Magnesia nebst den salzsauren Salzen, weshalb er von dem Urin eines gesunden Menschen nicht mehr unterschieden werden konnte.

---

## III.

## *Zur Geschichte der Gallussäure.*

(L'Institut No. 197. Februar 1837. S. 54.)

### Erster Theil.

In der Sitzung der Pariser Akademie vom 13ten Februar 1837 theilte Herr Robiquet folgende Notizen mit:

Im Juni vorigen Jahres hatte Herr Robiquet die Akademie mit einigen neuen Producten unterhalten, welche die

Gallussäure liefert. Er hatte zugleich angekündigt, dass er später eine Reihe von Bemerkungen über den nämlichen Gegenstand bekannt machen werde. Die in der gegenwärtigen Sitzung vorgelesene Abhandlung hat zum Zweck, einen Theil dieses Versprechens zu erfüllen. Sie enthält einige Thatsachen in Bezug auf die Frage, ob diese Säure schon in den Galläpfeln enthalten sei. In einem zweiten Theile wird er vornehmlich von der Wirkung der Wärme auf die Gallussäure handeln.

Ehe Herr Pelouze seine Arbeit über den Gerbstoff und die Gallussäure bekannt gemacht hatte, nahm man allgemein an, dass diese Säure in den Galläpfeln ganz gebildet sei, und man war ziemlich weit davon entfernt, anzunehmen, wie dieser Chemiker dargelegt hat, dass die Gallussäure nur ein Product des Gerbstoffes sei. „Indessen," sagt Herr Robiquet, „muss ich bekennen, dass ich mich nicht ohne Schwierigkeit von der alten Ansicht losmachen konnte, weil ich nicht allein wusste, dass gewisse vegetabilische Substanzen, die nur wenig Gerbstoff enthalten, viel Gallussäure geben, sondern weil ich auch einige praktische Bemerkungen vor mir hatte, die mit der neuen Erklärung nicht übereinstimmten. Ich hatte daher schon seit mehreren Jahren die Gallussäure nicht mehr durch Fäulniss bereitet, und statt die klein geriebenen Galläpfel der Berührung der Luft auszusetzen, schloss ich sie sorgfältig in wohlverwahrte Gefässe ein, weil ich bemerkt hatte, dass die auf diese Weise erzeugte Säure nicht so gefärbt, oder wenigstens leichter zu bleichen war, und doch habe ich nicht wahrgenommen, dass diese Entziehung der Luft eine grosse Verminderung in dem Producte dieser Operation herbeigeführt hätte. Da ich jedoch fürchtete, nicht genug Vorkehrungsmaassregeln getroffen zu haben, um allen Zutritt der Luft zu verhindern, so wiederholte ich diese Versuche mehrere Male und mit aller möglichen Sorgfalt, um bestimmt zu wissen, woran ich mich hinsichtlich dieses Punctes zu halten habe . . ." Hierauf trug der Verfasser diese Versuche umständlich vor und zeigte, dass sie ganz übereinstimmend gewesen sind und constante Resultate gegeben haben. Darauf fährt er folgendermaassen fort: „Die Gallussäure mag also in den Galläpfeln schon enthalten sein oder nicht, so ist gewiss, dass sich eine sehr grosse Menge unabhängig von

aller Berührung mit der Luft oder dem Sauerstoffe daraus abscheiden lässt und ohne dass die Reaction, wenn wirklich eine Statt findet, Gase erzeugt. Kann man bei dieser Annahme wohl schliessen, dass es nicht der Gerbstoff sei, welcher der Gallussäure ihre Entstehung giebt? Man kann es ohne Zweifel nicht, denn Herr Pelouze hat bereits völlig erwiesen, dass dieser Körper im Zustande der Reinheit mit dem Sauerstoffe in unmittelbare und unter gewissen Bedingungen erfolgende Berührung gebracht, sich ganz oder zum Theil in Gallussäure verwandelt. Ich erwähne blos, dass diese Reaction nicht so schnell erfolgt, als man es glauben könnte."

Hierauf giebt Herr Robiquet von den Versuchen Rechenschaft, bei denen die Menge der Gallussäure kaum die Hälfte des angewendeten Gerbstoffes überstiegen hat.

„Eins der hervorstechendsten Resultate dieser Versuche," sagt er hierauf, ist das grosse Missverhältniss, das zwischen der Zeit besteht, die nothwendig ist, um den reinen Gerbstoff in Gallussäure umzuwandeln, und der Zeit, welche die Galläpfel selbst unzerkleinert erfordern. Denn in diesem letztern Falle ist, wenn man die Operation in der schönen Jahreszeit vornimmt, ein Monat hinreichend, soll die Reaction vollkommen sein. Es müssen daher in den Galläpfeln andre Principien vorhanden sein, welche diese Reaction erleichtern und so zu sagen als Gährmittel dienen. Ich würde gern glauben, dass die Art von Gummi oder vielmehr Schleim, die man vermittelst des Wassers aus dem durch Aether erschöpften Rückstand der Galläpfel zieht, diese Function verrichte. Wirklich weiss man aus den Versuchen des Herrn Pelouze, dass dieser Rückstand, der vermittelst der Fäulniss keine Spur von Gallussäure giebt, mit einer erstaunlichen Geschwindigkeit schimmelig wird, wenn man ihn mit einer gehörigen Menge Wasser anfeuchtet und der Berührung der Luft aussetzt."

Ueber einen seiner Versuche macht der Verfasser noch die Bemerkung, es lasse sich vermuthen, dass die Gallussäure, die sich aus den wässerigen Auszügen ausscheidet, schon darin enthalten sei. Nach andern Versuchen, die er gleichfalls anführt, müsse sie darin in grosser Menge schon enthalten sein, was sich nicht mit Herrn Pelouze's eben so ausgemachten Versuchen vereinigen liesse, dass man bei der Be-

handlung der Galläpfel mit wasserfreiem Aether nur sehr wenig Gallussäure fände.

Hierauf fährt Herr Robiquet weiter fort: „Vielleicht dürfte man noch einige Zweifel hinsichtlich des Daseins des Gerbstoffes als eines einfachen Körpers hegen. Zum wenigsten scheint es mir, dass man berechtigt sei, diese Zweifel zu hegen 1) wegen der wenigen Gallussäure, die man unter dem Einflusse des Sauerstoffes und Wassers erhält; 2) weil man bei der trocknen Destillation des Gerbstoffes Pyrogallussäure auf trocknem Wege erhält, und auch, wenn man will, weil er unfähig ist zu krystallisiren. Denn es giebt sehr wenig unmittelbare, wirklich reine Producte, deren Molecüle sich nicht symmetrisch gruppiren."

Indem ich von der vor längerer Zeit von Chevreul angegebenen Ansicht ausging, dass der Gerbstoff eine Zusammensetzung sein könnte, in der die Gallussäure eins der Elemente sei, suchte ich mich theoretisch davon zu überzeugen, ob diese Hypothese einige Wahrscheinlichkeit erhalten könnte. Herr Pelouze hatte aus seiner Analyse des Gerbstoffes die Formel $C_{18}\ H_{18}\ O_{12}$ abgeleitet. Da Herr Liebig später bemerkte, dass diese Analyse besser mit $C_{18}\ H_{16}\ O_{12}$ übereinstimme, zog er diese Formel vor, da sie leichter zur Umwandlung des Gerbstoffes in Gallussäure gebraucht werden könne. Dessen ungeachtet hat Herr Pelouze die erstere Formel beibehalten, und ich habe mich ihrer auch bedient, da sie sich besser mit der neuen Ansicht, von der ich ausging, verträgt. Nun stellt diese Formel $C_{18}\ H_{18}\ O_{12} = 2\ (C_7\ H_6\ O_5 + H_2\ O) + H_2\ C_4$ zwei Atome krystallisirte Gallussäure plus 1 Atom Kohlenwasserstoff von der nämlichen Zusammensetzung, wie das Benzin, dar. Die von Herrn Liebig angenommene Formel würde eben so gut zu andern Umwandlungen passen. Man findet also, dass 3 Atome Gerbstoff 6 Atomen Gallussäure äquivalent sind, plus 2 Atomen trockner Pyrogallussäure, $3\ (C_{18}\ H_{16}\ O_{12}) = C_{54}\ H_{48}\ O_{36} = 6\ (C_7\ H_6\ O_5) + 2\ (C_6\ H_6\ O_3)$, oder noch besser, indem man annimmt, dass der Gerbstoff ein Atom Wasser absorbiren könne, so würde daraus Gallussäure und Essigsäure entspringen. Wirklich stellt $C_{18}\ H_{16}\ O_{12} + OH_2 = 2\ (C_7\ H_6\ O_5) + C_4\ H_6\ O_3$ zwei Atome Gallussäure und 1 Atom Essigsäure dar.

„Ich weiss nicht," sagt der Verfasser zum Schluss, „bis zu :lchem Puncte diese verschiedenen Vermuthungen sich durch ; Erfahrung bestätigen können; diese neuen Ansichten aber ;rden mir als Ausgangspuncte dienen, um andere Versuche zustellen, die vielleicht auf merkwürdige Resultate führen nnen."

---

## IV.

## *Ueber das Glycerin,*

von

J. Pelouze.

(nnales de Chimie et de Physique Tome LXIII, September 1836. S. 19.)

Wenn man die neutralen Fettsubstanzen der Wirkung der ustischen Alkalien unterwirft, so geben sie besondere Säuren d einen im Wasser auflöslichen Stoff, von süssem und zukrigem Geschmacke, den Scheele *Oelsüss* und später Che·eul *Glycerin* nannte. Die Untersuchung dieser letztern Subınz bietet ein sehr hohes Interesse dar, nicht nur weil ihre ldung in nächster Beziehung steht zu der dervorzüglichsten ₃ttsäuren, sondern auch, weil sie eine der Grundlagen für ə Theorie mehrerer wichtiger Erscheinungen, besonders aber r Verseifung ist.

Seit Scheele ist Herr Chevreul der einzige Chemiker wesen, der sich mit dem Glycerin beschäftigte, und ihm vernkt man fast alles das, was man von dieser Substanz weiss. · hat die vornehmsten Eigenschaften derselben angegeben und :h überhaupt bemüht, die zahlreichen Umstände zu bestim:n, unter denen sie sich bildet.

Das Glycerin ist eine nicht krystallisirbare Flüssigkeit, von vas gelblicher Farbe, ohne Geruch, von einem süssen, zukrigen Geschmacke, und einer Dichtigkeit von 1,280 bei + o. Es ist in allen Verhältnissen in Wasser und Alkohol aufılich, dagegen in Schwefeläther unauflöslich. Der Wirkung der ärme unterworfen, theilt es sich in zwei Theile, von denen der ıe sich ohne Veränderung verflüchtigt, und der andre in emreumatische Oele, Essigsäure, brennbare Gase und in einen hligen Rückstand zersetzt wird.

Das Glycerin besitzt, ungeachtet seines fast festen Zustandes, eine sehr starke Auflösungskraft gegen eine Menge Körper und steht in dieser Beziehung kaum dem Wasser selbst nach, dem es sich übrigens hinsichtlich der Natur und dem Verhältnisse der Substanzen, die es aufzulösen fähig ist, nähert. Eben so löst es die vegetabilischen Säuren, alle zerfliessende Salze, so wie viele andre nicht zerfliessende, wie das schwefelsaure Kali, Natron, Kupferoxyd, das salpetersaure Silberoxyd und Kali, die alkalischen Chlorüre und unter den Basen, das Kali und Natron in bedeutender Menge, den Baryt, Strontian und selbst das Bleioxyd. Aber diese letzten Körper besonders, so wie alle diejenigen, die im Wasser unauflöslich sind und mit denen ich Versuche angestellt habe, boten mir dieselbe Unauflöslichkeit in dem Glycerin dar.

Die Salpetersäure zerstört das Glycerin mit Leichtigkeit, wandelt es in Wasser, Kohlensäure und Oxalsäure um, und verwandelt sich selbst in salpetrige Säure.

Die rauchende Chlorwasserstoffsäure löst sich darin auf, ohne es zu verändern.

Das Glycerin gährt nicht, wie einige Chemiker behauptet haben. Mehrere Tage hindurch einer Temperatur von 15 bis 25° mit Bierhefe ausgesetzt, entwickelte es kein Gas und blieb unverändert.

Das Glycerin mit Manganüberoxyd und rauchender Chlorwasserstoffsäure in Berührung gebracht, zersetzt sich mit Geschwindigkeit, indem es Kohlensäure und eine beträchtliche Menge Ameisensäure erzeugt.

Nimmt man statt der Chlorwasserstoffsäure durch Wasser verdünnte Schwefelsäure, so erhält man das nämliche Resultat.

Herr Chevreul bemerkte seit langer Zeit, dass das Glycerin eine der Substanzen sei, welche das Wasser mit der grössten Kraft zurückhalten. Dieser Umstand, verbunden mit seiner leichten Veränderlichkeit durch die Wärme, macht seine Analyse sehr schwierig. Indem ich es jedoch mehrere Stunden hindurch im luftleeren Raume bei einer Temperatur von fast 100° liess, und nachher seine Elemente bestimmte, erhielt ich endlich constante Resultate, die ich zufolge anderer Versuche als genaue Bestimmung der Zusammensetzung des

lycerins betrachten kann. Diese Zusammensetzung ist folgen-
:: $C_6$ $H_{16}$ $O_6$.

Es folgen hier die Data der Analyse.

I. 0,708 Glycerin gaben 0,558 Wasser und 1,010 Kohnsäure.

II. 0,551 Glycerin = 0,442 Wasser und 0,792 Kohlenäure. Diese Zahlen auf Hunderttheile gebracht, geben:

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | 39,44 | 39,31 |
| Wasserstoff | 8,73 | 8,80 |
| Sauerstoff | 51,83 | 51,89 |
| | 100,00 | 100,00. |

Sie sind den theoretischen Zahlen sehr nahe:

| | | |
|---|---|---|
| $C_6$ | 458,64 | 39,59 |
| $H_{16}$ | 99,84 | 8,61 |
| $O_6$ | 600,00 | 51,80 |
| | 1148,48 | 160,00. |

Concentrirte Schwefelsäure mit der Hälfte ihres Gewichtes ycerin in Berührung gebracht, vermischt sich mit ihr, ohne zu färben, während sich die Temperatur bedeutend steigert. e Mischung giebt, wenn sie nach erfolgter Abkühlung mit asser verdünnt und durch Kalkmilch gesättigt und filtrirt rd, beim Abdampfen eine syrupartige Masse, aus welcher h in der Kälte farblose Krystalle eines Kalksalzes absondern, s in Wasser sehr auflöslich ist und in welchem die Reaatien die Abwesenheit der Schwefelsäure zeigen. Ich schlage r, die in diesem neuen Salze enthaltene Säure wegen ihrer alogie mit der Schwefelweinsäure Glycerinschwefelsäure zu men.

Der glycerinschwefelsaure Kalk bei 110° getrocknet, beht aus 2 Atomen Schwefelsäure, 1 Atom Kalk und 1 Atom ycerin, das ein Atom Wasser verloren hat. Es hat zur Formel O, $C_6$ $H_{14}$ $O_5$ $(SO_3)^2$, die sich aus folgenden Analysen giebt:

I. 1,221 Salz = 0,415 Wasser und 0,835 Kohlensäure,

II. 1,634 Salz = 0,538 Wasser und 1,112 Kohlensäure,
raus sich ergiebt:

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Kohlenstoff = | 18,90 | 18,81 |
| Wasserstoff = | 3,76 | 3,64. |

III. 1,000 Salz, durch Königswasser zersetzt und durch Baryumchlorür gefällt, gaben 1,212 schwefelsauren Baryt.

IV. 1,000 in einem Platintiegel calcinirtes Salz liessen einen weissen Rückstand, dessen Gewicht 0,355 betrug.

Andrerseits gaben 1,000 glycerinschwefelsaures Bleioxyd 0,550 schwefelsaures Bleioxyd und 1,882 von dem nämlichen Salze, 0,887 Kohlensäure und 0,438 Wasser.

Wenn man von den Analysen des glycerinschwefelsauren Kalkes und Bleioxydes ausgeht, so sieht man, dass, so wie der Alkohol 1 Atom Wasser verliert, indem er sich mit der Schwefelsäure vereinigt, um die Schwefelweinsäure zu bilden, ebenso auch das Glycerin eins abgiebt, um sich in Glycerinschwefelsäure umzuwandeln.

Der glycerinschwefelsaure Kalk in Wasser aufgelöst und mit Oxalsäure behandelt, giebt mit Leichtigkeit Glycerinschwefelsäure, die sich in der Gestalt einer farblosen und geruchlosen Flüssigkeit zeigt, einen sehr sauern Geschmack und eine solche Unbeständigkeit hat, dass, indem sie im luftleeren Raume bei einer Temperatur von mehreren Graden unter dem Nullpuncte verdampft, sie sich in Schwefelsäure und Glycerin zersetzt, selbst dann, wenn sie noch eine sehr beträchtliche Menge Wasser enthält.

Die Glycerinschwefelsäure zersetzt alle kohlensauren Salze mit Leichtigkeit und erzeugt mit den Basen eine Reihe von Salzen, die sich immer durch eine sehr grosse Auflöslichkeit, so wie durch die Leichtigkeit auszeichnen, mit der sie sich zersetzen. Unter diesen Salzen sind das Kalk-, Bleioxyd- und Silberoxydsalz die einzigen, die ich untersucht und analysirt habe. Das Kalksalz krystallisirt in prismatischen und farblosen Nadeln, die in weniger als ihrem eigenen Gewicht Wasser auflöslich, dagegen in Alkohol und Aether unauflöslich sind. Bei einer Temperatur von 140 bis 150° zersetzt es sich, wobei es einen durchdringenden und unerträglichen Geruch verbreitet, der viel Aehnlichkeit mit dem Geruche des Talges hat, der destillirt wird. Es lässt einen schwarzen Rückstand, der vermitte[illegible] einer an der Luft fortgesetzten Calcination an der Luft weiss

wird, aus schwefelsaurem Kalke besteht, und 35,5 von dem Gewichte des glycerinschwefelsauren Kalkes ausmacht.

Der Baryt zersetzt dieses Salz in der Kälte und fällt daraus den Kalk, an dessen Stelle er tritt, um glycerinschwefelsauren Baryt zu bilden. Wenn man dieses letztere Salz mit einem Ueberschusse von Baryt erwärmt, so zersetzt es sich, selbst bei einer Temperatur unter 100°; der Baryt bemächtigt sich der Schwefelsäure, wird reichlich mit ihr niedergeschlagen, während das wasserfreie Glycerin sich mit einem Atom Wasser verbindet und frei in der Flüssigkeit bleibt, worin man es wieder findet, nachdem der Ueberschuss von Baryt durch einen Strom Kohlensäure entfernt worden ist.

Der glycerinschwefelsaure Kalk bei Kälte mit Wasser vermischt, wird seinerseits nicht zerstört, und bildet mit dem Baryumchlorür keinen Niederschlag, während er nach einem leichten Aufwallen durch das nämliche Reagens sehr getrübt wird, woraus erhellt, dass er sich ebenso wie der glycerinschwefelsaure Baryt verhält. Dieser Umstand darf bei der Bereitung der Glycerinschwefelsäure nicht aus der Acht gelassen werden; denn es ist einleuchtend, dass, wenn man einen Ueberschuss von Kalkmilch in unreine Glycerinschwefelsäure bringen würde, die aus der Reaction der Schwefelsäure auf das Glycerin entsteht, dann, wenn die Flüssigkeiten warm sind, der ganze glycerinschwefelsaure Kalk zerstört werden würde.

Das Glycerin löst eine sehr beträchtliche Menge Brom auf. Die Mischung erwärmt sich, und wenn man sie mit Wasser verdünnt, nachdem man sie vermittelst der Wärme so viel Brom als möglich hat aufnehmen lassen, so wird daraus eine sehr schwere, dem Aussehen nach ölige Flüssigkeit von einem angenehmen Aethergeruche gefällt, die in Alkohol und Aether auflöslich ist, während die wässerige Flüssigkeit oben auf schwimmt. Diese neue Substanz ist sehr sauer; mit kohlensaurem Kali gesättigt, giebt sie eine sehr beträchtliche Menge Kaliumbromür. Die Oelsubstanz der Analyse unterworfen, gab: $C_6$ $H_{11}$ $O_5$, $Br_3$. Man sieht, dass diess wasserfreies Glycerin ist, in welchem die 3 fehlenden Atome Wasserstoff durch 3 Atome Brom ersetzt werden.

Das Chlor übt auf das Glycerin eine der des Broms analoge Reaction aus. Wurde Glycerin mehrere Monate hindurch

in einer mit Chlor gefüllten Flasche aufbewahrt, so verschwand das letztere allmählig und es trat an seine Stelle Chlorwasserstoffsäure. Auf dem Boden des Gefässes blieb eine syrupartige Flüssigkeit zurück, in welcher das Wasser weisse, reichliche, sehr schmelzbare Flocken bildet, die einen unangenehmen Aethergeruch und einen nach einander sauren, bittern und zusammenziehenden Geschmack haben. Diese Flocken lösen sich leicht in Alkohol auf, woraus das Wasser sie abscheidet, wie diess auch bei der vorhergehenden Verbindung der Fall war, mit der diese eine grosse Analogie hinsichtlich der Eigenthümlichkeiten und ohne Zweifel auch der Zusammensetzung zu haben scheint.

Das Jod löst sich im Glycerin in beträchtlicher Menge auf und färbt es orangegelb, ohne dass jedoch dasselbe eine Veränderung erleidet.

Wir haben gesehen, dass die glycerinschwefelsauren Salze dem Einflusse des Wassers, der Wärme und eines Ueberschusses einer Base unterworfen, in schwefelsaure Metallsalze und in Glycerin verwandelt werden. Diese Erfahrung ist sehr merkwürdig wegen der Analogie, die sie zwischen den glycerinschwefelsauren Salzen und den neutralen fetten Körpern zu begründen scheint. Wirklich ist die Zersetzung, welche beide Arten von Körpern von Seiten der Alkalien erleiden, nichts anders als eine Verseifung mit dem interessanten Umstande, dass der neutrale fette Körper, der im ersten Falle das glycerinschwefelsaure Salz ist, direct mit dem Glycerin selbst erhalten wurde.

Indem Herr Lecanu reines Stearin mit Kali behandelte, hat er auf dem Wege der Erfahrung gezeigt, dass sich dabei nur Stearinsäure und Glycerin erzeugen. Er hat eine Analyse dieser Substanz gegeben, aus der hervorgeht, dass man sie ansehen kann als eine Zusammensetzung aus einem Atome wasserfreier Stearinsäure, mit einer Menge wasserfreien Glycerins, die durch die Formel $C_3\ H_6\ O_2$ ausgedrückt werden könnte. Nun habe ich gezeigt, dass das Atom wasserfreien Glycerins $C_6\ H_{14}\ O_5$ ist, und dass dasselbe, indem es frei wird, 1 Atom Wasser aufnimmt. Ist diess der Fall, so ist die Zusammensezzung des Stearins nicht so, wie Herr Lecanu denkt; vielmehr muss man, um sie zu verbessern, zwei Mal die von die-

sem Chemiker angegebene Formel des Stearins nehmen und 1 Atom Wasser hinzusetzen, wofern man nicht annehmen will, was ganz unwahrscheinlich ist, dass das Glycerin in dem stearinsauren Salze nicht dieselbe Zusammensetzung, wie in dem schwefelsauren darbiete *).

Es scheinen offenbar mehrere theoretische Gesichtspuncte aus den in dieser Abhandlung angegebenen Versuchen hervorzugehen. Der vornehmste Schluss, zu dem die Eigenthümlichkeiten und die Zusammensetzung der Glycerinschwefelsäure führen, ist der, dass das wasserfreie Glycerin wirklich ganz gebildet in den neutralen fetten Körpern besteht; und hierin haben nicht nur meine Resultate, sondern auch die aller der Chemiker, die sich mit dem nämlichen Gegenstande beschäftigten, weiter nichts bewirkt, als dass sie immer mehr die Folgerungen bestätigten, die Herr Chevreul seit langer Zeit aus seinen langen Untersuchungen abgeleitet hat.

---

## V.

## *Ueber das Chlorophenis, die Chlorophenissäure und Chlorophenessäure,*

von

Aug. Laurent.

(Annales de Chimie et de Physique T. LXIII, September 1836, S. 27.).

In einer von mir über eine Theorie der organischen Verbindungen bekannt gemachten Abhandlung habe ich zu beweisen gesucht, dass bei Erkenntniss des Gesetzes, nach welchem gewisse Körper in einander übergehen, wenn ein Körper gegeben ist, die neuen Verbindungen vorausgesehen werden kön-

*) Einige Zeit nach Vorlesung dieser Abhandlung stellten wir, Herr Liebig und ich, eine Analyse mit dem Stearin an. Unsre Resultate waren nicht von der Art, wie wir sie anfangs zu finden erwarteten; statt der Formel ($C_{70}$ $H_{134}$ $O_5$, $C_6$ $H_{14}$ $O_5$ + $C_{70}$ $H_{134}$ $O_5$) fanden wir noch ausserdem 2 Atome Wasser. Nur erst, als wir eine grosse Anzahl Analysen wieder vorgenommen und immer ähnliche Resultate erhalten hatten, bemerkten wir, dass das Stearin, als Glycerinstearinsäure betrachtet, wirklich Hydrat sein und 2 Atome Wasser enthalten müsse, welche Menge die nämliche ist, wie die, welche die freie Stearinsäure enthält.

nen, die er unter dem Einflusse von Agentien bilden kann, welche fähig sind, ihn zu zerstören; und umgekehrt, die unbekannte Quelle zu bestimmen, woraus ein Körper, dessen Natur man kennt, hervorgeht. Ich habe die Art und Weise, dazu zu gelangen, in folgendem Satze zusammengefasst: Wenn ein abgeleitetes Radical gegeben ist, so kann man das Grundradical, welches jenes erzeugte, entdecken, indem man an die Stelle der substituirenden Körper den ursprünglich wirklich oder vermeintlich entzogenen Wasserstoff setzt. Der Zweck dieser Abhandlung ist, diesen Satz zu begründen.

Ich nahm zwei oder drei Litres Theer, das aus den Fabriken kam, in denen das aus Steinkohle bereitete Leuchtgas erzeugt wird, destillirte es und sammelte mir die ersten Portionen auf; ich hörte mit der Destillation auf, als das Product klebrig wurde.

Ich leitete einen Tag lang einen Strom Chlor über das destillirte gelbliche Oel, nachher unterwarf ich es einer Kälte von 10° unter dem Gefrierpuncte. Es bildete sich ein krystallinischer Absatz von Naphtalin, den ich auf einem Seihtuche absonderte. Ich fuhr zwei Tage lang fort, Chlor über das filtrirte Oel zu leiten; dieses verdickte sich, worauf ich es mehrere Stunden im Eise erkalten liess, und es fand sich auf dem Boden des Gefässes ein Niederschlag von chlorwasserstoffsaurem Chlornapthales. Nachdem ich dieses Letztere durch Abklären geschieden hatte, brachte ich das Oel in eine sehr grosse Retorte und unterwarf es der Destillation. Anfangs blähete es sich sehr auf, was von einer Chlorentwickelung herrührte. Nachher ging die Destillation des Oeles vor sich, begleitet von Dämpfen der Chlorwasserstoffsäure. Gegen das Ende der Operation wurde das Oel schwarz und dick, und blähete sich so stark auf, dass es ein zwei oder drei Mal so grosses Volumen, als die angewandte Flüssigkeit einnahm. In diesem Zeitpuncte hielt ich mit der Destillation an.

Ich brachte das ölige Product in eine Flasche, die zwei Mal so viel davon enthalten konnte, goss allmählig concentrirte Schwefelsäure hinein und schüttelte dieselbe stark. Es entwickelte sich eine sehr grosse Menge Chlorwasserstoffsäure. Ich fuhr mit dem Zusetzen von Schwefelsäure und dem Schütteln fort, so lange sich saure Dämpfe entwickelten. Ich ent-

rnte die Schwefelsäure, die auf dem Boden der Flasche war, ermittelst einer Röhre und wusch das Oel mit vielem Wasser. ie abgeklärte Schwefelsäure war rosenroth gefärbt, und wenn e durch ein Alkali gesättigt wurde, so setzte sie eine Subanz von unausstehlichem Geruche ab. Ich brachte das geaschene Oel in einen grossen Ballon, goss flüssiges Ammoak hinein, und alles verwandelte sich in eine weissliche und albfeste Masse; zugleich zeigte sich eine geringe Erhöhung er Temperatur.

Ich liess das fest gewordene Product mit einer ziemlich rossen Menge Wasser sieden; der grössere Theil löste sich uf; die siedende Auflösung wurde sodann filtrirt.

Auf dem Grunde des Ballons blieb eine braune ölige Subanz, als ich Ammoniak darauf goss, wurde sie ebenfalls fest. arauf liess ich die Ammoniakverbindung von Neuem sieden, nd nach dem Filtriren blieb noch ein braunes Oel, das durch mmoniak nicht fest wurde; ich setzte dasselbe bei Seite.

Die wässerige Auflösung setzte in der Kälte einen körnien krystallinischen Stoff ab. Ich löste ihn wieder in Wasser uf und vereinigte alle Flüssigkeiten wieder. Sie enthalten eine lischung von chlorophenessaurem und chlorophenissaurem Amoniak, das von einem röthlichen Farbestoffe begleitet ist. Ich oss tropfenweise Salpetersäure hinein, die vorher um das Fünfder Sechsfache ihres Volumens mit Wasser verdünnt war. Ich örte mit dem Zusetzen der Säure auf, als sich die Flüssigkeit twas getrübt hatte. Es bildete sich ein braunröthlicher Niechlag, den ich durch Filtriren ausschied. In die filtrirte Flüssigeit goss ich einen geringen Ueberschuss von verdünnter Salpeersäure, und es bildete sich ein reichlicher, weisser, gallertartiger iederschlag, der sich durch Schütteln in Flocken vereinigte, einahe wie geronnene Milch. Dieser Niederschlag bestand aus erworrenen mikroskopischen Nadeln. Nachdem ich ihn auf in Filter gebracht hatte, wusch ich ihn, drückte ihn aus, rocknete ihn und destillirte ihn nachher.

Das Product der Destillation ist eine Mischung von Chloophenes- und Chlorophenissäure. Um sie zu scheiden, liess ch sie mit einem geringen Ueberschusse von kohlensaurem Naron sieden, welches die feste Chlorophenissäure auflöste, und ie öligte Clorophenessäure zurückliess. Die Chlorophenissäure

wird von dem Natron vermittelst der Salpetersäure geschieden und durch Destillation gereinigt. Das so eben angegebene Verfahren ist ohne Zweifel nicht sehr gut, um diese beiden Säuren zu scheiden, ich fand aber kein anderes.

### Chlorophenissäure.

Diese Säure ist weiss, fest und besitzt einen charakteristischen so ausdauernden Geruch, dass, wenn ich sie angegriffen hatte, ich mich sogar drei oder vier Stunden nachher an keinem öffentlichen Orte zeigen durfte, ohne Andern beschwerlich zu fallen, trotz dem, dass ich mich gebadet und die Kleidung völlig gewechselt hatte. Im Wasser ist sie unauflöslich, indessen theilt sie ihm ihren Geruch mit. In Aether und Alkohol ist sie ausserordentlich auflöslich. Giesst man in eine sehr concentrirte Alkoholauflösung Wasser, so werden Tropfen von Oel niedergeschlagen, welche nur nach und nach fest werden, je nachdem das Wasser den Alkohol entzieht. Das mit ein wenig Alkohol vermischte Wasser löst diese Säure vermittelst des Siedens auf, und es bildet sich bei der Abkühlung ein Absatz in der Gestalt langer Nadeln, die, wie ich glaube, Prismen sind mit rhombischer Basis. Sie schmilzt bei 44° und siedet bei ungefähr 250°, sie verflüchtigt sich völlig, ohne sich zu zersetzen; bei der Abkühlung wird sie eine feste strahlige Masse. Indessen verbreitet sie bei der gewöhnlichen Temperatur Dämpfe, denn als ich zwei Jahre hindurch diese Säure in einer Flasche aufbewahrt hatte, waren die Wände derselben mit langen seidenartigen Nadeln belegt, die dem Schimmel glichen. Auf einer Platinplatte vermittelst einer Lampe erwärmt, entzündet sie sich und brennt mit einer russigen und an den Rändern grünen Flamme.

Die Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure lösen sie nicht auf und scheinen keine Wirkung auf sie zu haben. Die Salpetersäure färbt sie anfangs rothbraun und zersetzt sie nachher vermittelst des Siedens, indem sie ein neues krystallisirtes sehr flüchtiges Product giebt.

In der Kälte ist das Chlor vielleicht ohne Wirkung auf sie; in der Wärme verändert es zwar dieselbe, aber schwierig.

I. 0,400 Gr. destillirte Chlorophenissäure wurden mit Kupferoxyd verbrannt und gaben

0,5245 Gr. Kohlensäure, die enthielten 0,14503 Kohlenstoff,
0,0650 Gr. Wasser, die enthielten 0,00722 Wasserstoff.

II. 0,400 Gr. Säure,
0,520 Gr. Kohlensäure, die enthielten 0,14378 Kohlenstoff,
0,072 Gr. Wasser, die enthielten 0,00799 Wasserstoff.

III. 0,500 Gr. Säure in einer mit gebranntem Kalke angefüllten Röhre erhitzt, gaben mit salpetersaurem Silberoxyd, 1,014 Gr. Silberchlorür, das 0,250 Chlor enthielt.

Diess auf Hundert gebracht, macht:

| | Berechnet. | | Gefunden. I. | Gefunden. II. |
|---|---|---|---|---|
| $C_{24}$ | 917,16 | 35,34 | 36,25 | 35,94 |
| $H_8$ | 50,00 | 1,93 | 1,80 | 1,99 |
| $Cl_6$ | 1327,95 | 51,17 | 50,00 | 50,00 |
| $O_3$ | 300,00 | 11,56 | 11,95 | 12,07 |
| | 2595,11 | 100,00 | 100,00 | 100,00. |

IV. 0,518 Gr. trockner chlorophenissaurer Baryt gaben 0221 Gr. schwefelsauren Baryt, der 0,145 Baryt enthielt, diess macht auf Hundert gebracht, 27,99 Baryt und entspricht der Formel:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{24}\ H_6\ Cl_6\ O_2$ | = | 2482,40 | 72,19 | 72,01 |
| Ba O | = | 956,88 | 27,81 | 27,99 |
| Atomengewicht | = | 3439,28 | 100,00 | 100,00. |

Die destillirte Säure enthält also zwei Atome Wasser und ihre Formel ist $C_{24}\ H_6\ Cl_6\ O_2 + H_2\ O$.

### Chlorophenissaure Salze.

Man erkennt die chlorophenissauren Salze sehr leicht an folgenden charakteristischen Eigenschaften:

1) Auf einer Platinplatte erhitzt, brennen sie mit einer russigen und an den Rändern grünen Flamme; zugleich verbreiten sie den charakteristischen Geruch der Chlorophenissäure;

2) bei der Destillation geben sie Chlorophenissäure und lassen einen mit Kohle gemischten Rückstand von Chlorür;

3) wenn sie in aufgelöstem Zustande sind, so bilden sie vermittelst der Salpetersäure einen voluminösen Niederschlag, der an den oben angegebenen charakteristischen Kennzeichen leicht zu erkennen ist;

4) die auflöslichen chlorophenissauren Salze bewirken in dem neutralen salpetersauren Silberoxyde einen starken gelben Niederschlag, welcher durch das Sieden etwas grünlich wird.

Das neutrale chlorophenissaure Ammoniak giebt mit dem Quecksilberchlorid einen weissen klumpigen Niederschlag; mit dem salpetersauren Bleioxyde einen reichlichen weissen Niederschlag; mit Alaun einen weissen gallertartigen Niederschlag; mit den Salzen des Eisenoxydes einen röthlichen Niederschlag, und mit den Salzen des Eisenoxydules einen weissen Niederschlag; es trübt weder die Kalk-, noch die Barytsalze.

Das chlorophenissaure Kali und Natron sind auflöslich, das letztere krystallisirt in seidenartigen Nadeln.

Der chlorophenissaure Baryt ist im Wasser wenig auflöslich, und krystallisirt vermittelst freiwilliger Verdampfung in Gestalt von seidenartigen Büscheln. Seine Auflösung wird durch Kohlensäure zersetzt, die darin einen Niederschlag von Chlorophenissäure bewirkt. Beim Destilliren lässt er Rückstand von Baryumchlorür und giebt Chlorophenissäure. Wahrscheinlich wird nur der dritte Theil der Säure zersetzt, die beiden andern Drittel sublimiren sich, indem sie sich mit dem Wasser verbinden, das aus der Zersetzung des ersten Drittels entsteht.

### Doppelt chlorophenissaures Ammoniak.

Wenn man neutrales chlorophenissaures Ammoniak verdampft, so entwickelt sich Ammoniak und es setzt sich ein saures krystallisirtes Salz in Gestalt feiner und kurzer Nadeln ab; im kalten Wasser ist es wenig auflöslich, in einem mit ein wenig Alkohol vermischten Wasser aber sehr auflöslich. Der Sonne unter einem Trichter ausgesetzt, sublimirt es sich zum Theil und hängt sich an die Wände des Trichters in der Gestalt wolligter Flocken an, die so leicht sind, dass nur einige Grammen davon nöthig wären, um ein Litre damit anzufüllen.

Destillirt man es in einer Retorte, so entwickelt sich Ammoniak, Stickstoff, nicht zersetztes chlorophenissaures Ammoniak, Chlorophenissäure und Chlorophenessäure. Ich werde später auf diese Zersetzung zurückkommen.

I. 0,400 an der Sonne ausgetrocknetes Ammoniaksalz gaben mir vermittelst des Kupferoxydes 0,4535 Kohlensäure, die

0,12539 Kohlenstoff enthielt, und 0,1010 Wasser, das 0,01121 Wasserstoff enthielt.

II. 0,400 mit Kupferoxyd verbrannt, entwickelte eine Menge Stickstoff, die 3,40 p. C. betrug.

III. 0,400 Salz gaben mir vermittelst des Kalkes und salpetersauren Silberoxydes eine Menge Silberchlorür, die 47,10 p. C. Chlor entsprach.

Die Zahlen führen auf folgende Formel:

$$C_{24}\ H_6\ Cl_6\ O_2 + H_3\ Az + 2\ H_2\ O.$$

| | | Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|---|---|
| $C_{24}$ | 917,16 | 32,58 | 31,348 |
| $H_{13}$ | 81,14 | 2,88 | 2,803 |
| $Cl_{16}$ | 1327,80 | 47,17 | 47,100 |
| $O_4$ | 400,00 | 14,23 | 15,349 |
| Az | 88,50 | 3,14 | 3,400 |
| | 2814,60 | 100,00 | 100,00. |

Woher kommt die Chlorophenissäure? welches ist der Körper, der sie erzeugte? der Theer enthält ganz verschiedene Substanzen; ich kenne deren nur zwei, das Naphtalin und Paranaphtalin, und weder der eine noch der andere Körper könnten mit Chlor Chlorophenissäure geben, weil sie keinen Sauerstoff enthalten.

Nach meiner Theorie müssen alle Säuren sich repräsentiren lassen durch ein abgeleitetes Radical in Verbindung mit überschüssigem Sauerstoffe und um das Grundradical zu finden, muss man an die Stelle der substituirenden Körper ihr Aequivalent Wasserstoff setzen. Weil die Chlorophenissäure nur zwei Atome Sauerstoff enthält, so giebt es nur zwei Arten, ihre rationelle Formel darzustellen:

1) $C_{24}\ H_6\ Cl_6\ O + O$, die entsteht aus $C_{24}\ H_{14}$ und

2) $C_{24}\ H_6\ Cl_6 + O_2$, die entsteht aus $C_{24}\ H_{12}$.

Welches Radical soll man wählen? Nach meiner Theorie muss die Anzahl der Atome des Kohlenstoffes mit der der Atome des Wasserstoffes in einem einfachen Verhältnisse stehen. Das erstere Radical giebt das Verhältniss von 12 zu 7 und das zweite das von 2 zu 1. Ich nehme also das letztere an, das mich zu der Annahme leitet, dass in dem Theer ein Radical vorhanden sei, das zur Formel $C_{24}\ H_{12}$ habe; das ist aber nichts anderes als Benzin.

Dieser Kohlenwasserstoff wurde von Herrn Faraday in dem zusammengepressten tragbaren Gase entdeckt. Es ist ohne Zweifel nichts natürlicher, als anzunehmen, dass der Theer selbst Benzin oder eine seiner Verbindungen enthalte. Wirkt das Chlor auf Benzin, so verwandelt es dasselbe in Chlorbenzon, von dem Herr Péligot folgende Formel gegeben hat:

$$C_{24} H_{12} + Cl_{12}.$$

In einer andern Abhandlung habe ich gezeigt, dass meine Theorie mich nöthigte, eine andere Anordnung in den Atomen dieser Zusammensetzung anzunehmen, und ich habe sie auf folgende Weise dargestellt:

$$C_{24} H_6 Cl_6 + H_6 Cl_6.$$

Bei Annahme dieser letztern Formel sieht man, dass das Chlorbenzon das nämliche Radical enthalte, wie die Chlorophenissäure. Woher kommt aber der Sauerstoff in dieser letztern Zusammensetzung? weil der Theer keine Säure enthält, so muss der Sauerstoff, den er enthält, in dem mit dem Benzin verbundenen Wasser darin enthalten sein. Ich schliesse daraus, dass in dem Theer ein Benzinhydrat oder ein Theergeist, der dem Holzgeiste und dem Weingeiste analog ist, vorhanden sei, und dass seine Formel sei:

$$C_{24} H_{12} + H_4 O_2.$$

Wenn das Chlor auf dieses Hydrat wirkt, so muss es $H_4$ des Wassers ohne Substitution, und $H_1 \ldots H_{12}$ des Radicals mit Substitution entziehen; die zwei Atome Sauerstoff müssen über das Radical hinaus bleiben, um es zu säuren. Man kann also eine Reihe Säuren erhalten, deren allgemeine Formel $C_{24} (H, Ch)_{12} + O_2$ ist, das heisst, dass das Verhältniss der Atome des Wasserstoffes zu denen des Chlors ein jedes sein könne, dass aber ihre Summe 12 betrage. Die Chlorophenissäure ist einer dieser Fälle, und folgende Gleichung giebt von ihrer Bildung Rechenschaft:

$$(C_{24} H_{12} + H_4 O_2) + C_{16} = (C_{24} H_6 C_6 + O_2) + H_{10} Cl_{10},$$ was sich entwickelt.

Ich glaubte einen Augenblick, dass das Kreosot das Hydrat des Benzins sein könnte, denn die von Herrn Ettling angestellte Analyse dieser Substanz gab ihm in mittlerer Zahl:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 75,65 |
| Wasserstoff | 7,78 |
| Sauerstoff | 16,57 |
| | 100,00. |

Und die, nach der Hypothese, wonach das Kreosot ein Hydrat des Benzin sein würde, berechnete Analyse gab:

| | |
|---|---|
| $C_{24}$ | 75,36 |
| $H_{16}$ | 8,20 |
| $O_2$ | 16,44 |
| | 100,00. |

Wie man sieht, stimmen diese Zahlen gewiss ziemlich gut überein, um zu veranlassen, noch andere Versuche der Annäherung anzustellen. Es ist von keinem Nutzen, zu erinnern, dass sich das Kreosot in dem Holztheer findet, und dass man daher ganz ungezwungen annehmen könnte, der Steinkohlentheer enthalte es auch. Zwar habe ich in einer über das Oel der bituminösen Schieferarten bekannt gemachten Bemerkung geäussert, ich habe den Geruch des Kreosots in dem Steinkohlentheer entdeckt, diess war blos der Fall, nachdem ich einen Strom Chlor darüber geleitet hatte. Ich hielt ohne Zweifel damals den Geruch der Chlorophenissäure, die ich noch nicht kannte, für den des Kreosots; und doch hat diese Analogie des Geruches mich später bewogen, die Analysen der Chlorophenissäure mit der des Kreosots zu vergleichen und die eben angeregten Zusammenstellungen zu machen. Um diese Hypothesen zu bestätigen, kaufte ich Kreosot, und ich wollte anfangs sein Atomengewicht nehmen, indem ich es mit Kali verband; es war aber dergestalt unrein, dass 10 Grammen Kreosot mir nur ein Decigramm der von Herrn Reichenbach beschriebenen krystallisirten Verbindung gaben. Ich musste daher Verzicht darauf leisten, Untersuchungen darüber anzustellen.

### Chlorophenessäure.

Das erste Mal, als ich diese Säure vermittelst des kohlensauren Natrons erhielt, beachtete ich sie wenig, weil ich sie als eine Art Oel, das blos in Ammoniak auflöslich ist, betrachtete, und weil ich unterliess, alles das, was ich erhalten hatte, gehörig zu sammeln. Da aber die Analyse der Chlorophenissäure einiges Interesse verbreitete über die Stoffe, welche

setzen, um die ölige Säure wieder herzustellen. Diese Umbildung bringt mich auf den Gedanken, dass man, um die ölige Säure zu bereiten, ein wenig Chlor über den Theer streichen lassen müsse, und dagegen einen Ueberschuss von Chlor, um die krystallisirte Säure zu erhalten.

Die Schlüsse, auf welche diese Säuren mich geleitet haben, sind wichtig genug, um eine tiefere Untersuchung ihrer Reactionen zu erfordern. Ich würde diesen Gegenstand wieder vorzunehmen wünschen, ich müsste mich aber von Neuem unausstehlichen Gerüchen aussetzen; und übrigens habe ich keinen angemessenen Platz mehr, um Versuche, wie diese, zu wiederholen. Es sind vier Jahre her, dass ich diese Säuren bereitete, damals hatte ich aber das Laboratorium und den Hof der Centralschule zu meiner Verfügung, und ich hatte keine Nachbarn zu belästigen.

Chlorophenis.

Ich bin, wie wir eben sahen, zu der Annahme geführt worden, dass das Chlorbenzon und die Chlorophenissäure das nämliche Radical enthalten. Nach meiner Theorie der abgeleiteten Radicale habe ich folgenden Satz aufgestellt: Wenn das Chlor sich ausser dem Radicale befindet, so kann man es durch Kali entziehen, welches nicht der Fall ist, wenn es sich im Radicale befindet. Da ich das Chlorbenzon durch folgende Anordnung: $C_2\ H_6\ Cl_6 + H_6\ Cl_6$ dargestellt habe, so muss man ihm also bei der Behandlung mit Kali $H_6\ Cl_6$ entziehen, und das Radical $C_{24}\ H_6\ Cl_6$ erhalten können. Um diese Vermuthung zu bestätigen, destillirte ich die Benzoësäure mit einem Ueberschusse von Kalkhydrat, um das Benzin zu erhalten, und rectificirte dieses durch Destillation. Hierauf brachte ich das destillirte Product in eine mit Chlorgas angefüllte Flasche, und setzte es ganz der Sonne aus. Nach Verlauf einiger Augenblicke bildeten sich Krystalle, sie waren aber nicht von der röthlichen, von den Herren Mitscherlich und Péligot beschriebenen Substanz begleitet. Ich reinigte die Krystalle durch Abwaschen mit kaltem Alkohol, und liess sie in siedendem Alkohol auflösen. Vermittelst der Abkühlung erhielt ich Krystalle, welche hinsichtlich ihres Schmelzpunctes so sehr von denen abwichen, die Herr Péligot erhielt, dass ich mit ihnen eine Analyse anstellen zu müssen glaubte.

0,500 Gr. Krystalle mit Kupferoxyd verbrannt, gaben:
0,4515 Gr. Kohlensäure, die enthielt 0,12484 Kohlenstoff,
0,1030 Gr. Wasser, die enthielten 0,01143 Wasserstoff.

Diese Zahlen leiteten auf folgende Formel:

| | | Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|---|---|
| $C_{24}$ | 917,16 | 25,16 | 24,976 |
| $H_{12}$ | 75,00 | 2,06 | 2,285 |
| $Cl_{12}$ | 2655,84 | 72,78 | 72,748 |
| | 3648,00 | 100,00 | 100,00. |

Diese Formel ist ganz die, welche Herr Péligot gegeben hat; nach diesem Chemiker aber schmilzt das Chlorobenzon bei 50°, und die von mir erhaltenen Krystalle schmolzen zwischen 135 und 140°.

Da ich nicht weiss, woher diese Verschiedenheit kommt, so will ich auf jeden Fall die Gestalt der von mir erhaltenen Krystalle beschreiben: Es sind sehr platte gerade Prismen, deren Base ein Rhombus ist, bei denen aber die grosse Diagonale der Basis acht bis zehn Mal grösser ist als die kleine. Die beiden vertikalen spitzigen Kanten sind etwas abgestumpft, und an jeder derselben befinden sich drei kleine Seiten, von denen die eine der Achse parallel, und die beiden andern auf gleiche Weise gegen dieselbe geneigt sind. Werden diese Krystalle so gestellt, dass die Gesichtslinie senkrecht auf der Ebene ist, welche durch die Achse des Krystalles und die grossen Diagonalen der Rhomben geht, so scheinen sie einem langen Rechtecke ähnlich, dessen vier Winkel abgeschnitten sind, und von dem die Mittelpuncte der beiden grossen Seiten durch eine kleine Linie vereinigt sind. Es ist von Nutzen, zu bemerken, dass das Chlorobenzon physische Eigenschaften besitze, die denen des Ueberchlornaphtales analog sind, und dass die Analyse dieser beiden Körper in Hunderttheilen fast genau die nämliche sei; die Behandlung mit Kali in einer Auflösung in Alkohol reicht hin, um sie zu unterscheiden.

Ich brachte diese Krystalle in eine verstopfte Röhre und liess sie mit einer Auflösung von Kali in Alkohol sieden. Nach Verlauf einiger Minuten goss ich Wasser in die Röhre, um das Kaliumchlorür aufzulösen; es wurde eine ölige Substanz gefällt, die ich zum zweiten Male mit Kali behandelte; ich fällte das Oel von Neuem durch Wasser, brachte dasselbe mit

Calciumchlorür in Berührung und destillirte es. Da ich die zu einer Analyse nöthige Menge nicht zubereitet hatte, so kann ich nur seine vornehmsten Eigenschaften angeben. Es ist farblos, schwerer als Wasser, flüchtig ohne sich zu zersetzen, in Alkohol und Aether auflöslich, und wird durch Salpetersäure, Chlor und Kali nicht angegriffen.

0,393 Gr. der Analyse unterworfen, gaben:

0,567 Gr. Kohlensäure, die enthielt 0,15678 Kohlenstoff
0,061 Gr. Wasser, die enthielten 0,00677 Wasserstoff.

Diese Zahlen führen auf folgende Formel:

| | | | Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|---|---|---|
| $C_{24}$ | . | 917,16 | 40,20 | 39,89 |
| $H_6$ | . | 37,50 | 1,64 | 1,72 |
| $Cl_6$ | . | 1327,92 | 58,16 | 58,39 |
| | | 2282,58 | 100,00 | 100,00, |

welche die des Radicals ist, das ich bei der Chlorophenissäure und dem Chlorobenzon angenommen habe und das ich *Chlorophenis* nenne.

Ich füge die Bemerkung hinzu, ohne viel Wichtigkeit darauf zu legen, dass das Chlorophenis und das Chloronaphtalas zwei Radicale sind, die beide so viel Wasserstoff und Chlor enthalten, als nothwendig ist, um die Chlorwasserstoffsäure zu bilden, und dass alle beide nicht durch Chlor, Kali und Salpetersäure angegriffen werden.

Wir haben gesehen, dass bei der Bereitung der Chlorophenes- und Chlorophenissäure nach der Behandlung des Oeles mit Ammoniak eine rohe ölige Substanz zurückblieb. Diese habe ich destillirt, und den letzten Theil besonders gesammelt. Als ich sie abkühlen liess, setzte sich eine in Nadeln krystallisirende Substanz ab, die alle Charaktere des Chloronaphtalas darbot.

Ich gebe dem Grundradical der vorhererwähnten Säuren den Namen *Phen* (von φαίνω, ich erleuchte), weil das Benzin sich in dem Beleuchtungsgase befindet. Den Namen Benzin habe ich verworfen, weil ich glaube, dass jeder Kohlenwasserstoff einen besondern, unabhängigen Namen führen müsse; und weil es unmöglich ist, Namen von Benzin abzuleiten, ohne sie mit den zahlreichen Verbindungen des Benzoyls zu vermischen.

Uebrigens sind die Zusammenstellungen, die ich zwischen der Chlorophenissäure und dem Benzin gemacht habe, nur noch Hypothesen; man kann daher, bis sie bestätigt werden, die Benennung Benzin beibehalten, mit Vorbehalt einer spätern Vertauschung derselben.

Um die abgeleiteten Namen des Phens zu bilden, folgte ich der Nomenclatur, die ich für die Verbindungen des Naphtalens vorgeschlagen habe, nämlich dass, wenn im Radical an die Stelle eines Aequivalentes Wasserstoff ein Aequivalent Sauerstoff, Chlor u. s. w. tritt, der Name der Verbindung sich auf a endigt, auf e, i, o, u dagegen, wenn 2, 3, 4, 5 Aequivalente Wasserstoff substituirt werden. Vermittelst dieser Nomenclatur kann man die Formel eines Körpers angeben, wenn man seinen Namen kennt, und umgekehrt.

Allgemeine Formeln für die von dem Phen abgeleiteten Radicale:

$$C_{24}\ (H,\ Ch,\ Br,\ O\ \tfrac{1}{2}\ u.\ s.\ w.)_{12}.$$

| | |
|---|---|
| Phen . . . . . . | $C_{24}\ H_{12}$ |
| Hydrat . . . . . . | $C_{24}\ H_{12} + H_4\ B_2$ |
| Phenas . . . . . . | $C_{24}\ H_{10}\ O$......unkekannt. |
| Nitrophenas . . . . . | $C_{24}\ H_{10} + Az_2\ O_3$ |
| Chlorophenes . . . . . | $C_{24}\ H_8\ Cl_4$.....unbek. |
| Chlorophenessäure . . . . | $C_{24}\ H_8\ Cl_4 + O_2$ |
| Chlorphenis . . . . . | $C_{24}\ H_6\ Cl_6$ |
| Chlorwasserstoffsaures Chlorophenis | $C_{24}\ H_6\ Cl_6 + H_6\ Cl_6$ |
| Chlorophenissäure . . . . | $C_{24}\ H_6\ Cl_6 + O_2$. |

## VI.

## *Untersuchungen über die Natur und Eigenschaften des Eiweisses u. s. w.*

von

GOLDING BIRD.

*Fortsetzung.* *)

(Aus the Lond. and Edinb. phil. Mag. and Journ. of science, third series No. 59. Februar 1837. S. 84.)

In dem frühern Theile dieser Abhandlung wiess ich die Auflöslichkeit des Eiweisses, nach seiner durch Alkohol u. s. w. veranlassten Gerinnung, nicht nur in kohlensäurehaltigem Wasser nach, sondern zeigte auch die sonderbare Erscheinung, dass die Kohlensäure die alkalischen Albuminate zersetze, indem sie die Scheidung und darauf folgende Fällung des Eiweisses in einer unlöslichen Form bewirke, in der es durch einen Ueberschuss von Säure wieder aufgelöst werden kann. Ich erwähnte auch einige mit der Wirkung des geronnenen Eiweisses auf die kohlensauren Natronsalze in Verbindung stehende Umstände, und ich will jetzt weitere Nachricht über meine Untersuchungen in diesem anziehenden Theile der organischen Chemie geben.

9) Nach dem Resultate meiner bereits genauer beschriebenen Versuche (7) war es wahrscheinlich, dass das Eiweiss nach seiner durch Alkohol bewirkten Gerinnung im Stande ist, zum Theil das kohlensaure und doppeltkohlensaure Natron zu zersetzen. Eine anziehende Untersuchung bot sich sogleich darüber dar, ob das flüssige Eiweiss eine ähnliche Eigenschaft besässe. Um mich darüber in Gewissheit zu setzen, in wie weit diess wirklich der Fall sei, vermischte ich frisches Serum des menschlichen Blutes, das vom Fette (1) befreit war, mit einem gleichen Volumen einer kalten Auflösung von kohlensaurem Natron **) von 1,030 spec. Gew. Nach dem Hinzusetzen der ersten Portion von dem kohlensauren Alkali, wurde das Serum etwas trübe, was jedoch nach vorgenommenem Schütteln nachliess. Die Mischung wurde darauf in eine Flasche gebracht, die mit einer zwei Mal rechtwinkelig gekrümmten und

*) Vergl. d. J. B. IX, S. 32–40.

**) Diese Auflösung war vorher einige Minuten lang gekocht worden, um doppeltkohlensaures Natron zu zersetzen, das zufällig hätte anwesend sein können.

in Kalkwasser eigetauchten Röhre versehen war; darauf wurde die Flasche der Hitze ausgesetzt, und damit fortgefahren, bis die Mischung fast den Siedpunct erreicht hatte, als dieselbe so sehr aufschwoll, dass sie bis an die Oeffnung der Flasche reichte, während in demselben Augenblicke ein Strom von Blasen durch das Kalkwasser entwich, das ganz milchicht geworden war. Darauf wurde das Kalkwasser entfernt, und ein mit verdünnter Lackmustinctur gefülltes Gefäss an seine Stelle gesetzt. Da sich noch immerfort Gas entwickelte, wurde die blaue Farbe des Lackmus in Roth verwandelt. Dieser Versuch beweist auf das Ueberzeugendste, dass sich durch die Wirkung des Eiweisses auf kohlensaures Natron kohlensaures Gas entwickele; und da weder die Auflösung des kohlensauren Salzes noch des Eiweisses für sich Kohlensäure entwickeln, so ergiebt es sich als eine nothwendige Folge, dass das Eiweiss, ein hinreichend kräftiges elektro-negatives Element gewesen war, um einen Theil der Kohlensäure aus dem Natron auszutreiben und sich mit dem Alkali, welches auf diese Weise frei geworden war, zu vereinigen und Natronalbuminat zu bilden. Der Inhalt der Flasche war nach dem Versuche ganz durchsichtig, und äusserte auf Curcuma eine starke alkalische Reaction. Ich will noch bemerken, dass ich bei mehrmaliger Wiederholung dieses Versuches immer fand, dass sich blos dann Kohlensäure entwickele, wenn die Mischung den Siedpunct erreicht hatte, und dass es alsdann plötzlich geschahe, und fast sogleich wieder nachliess.

10) Da ich fand, dass das Eiweiss im Stande sei, einen Theil der Kohlensäure aus dem kohlensauren Natron auszutreiben, so versuchte ich, indem ich mich eines beträchtlichen Ueberschusses von Eiweiss bediente, einen kleinen Theil des kohlensauren Natrons gänzlich zu zersetzen; diess misslang mir aber völlig, da das Eiweiss (wie einige andere schwach elektro-negative Körper) niemals, so weit ich es wenigstens bis jetzt beobachtet habe, kräftig genug war, alle Kohlensäure aus einer gegebenen Menge kohlensauren Natrons auszutreiben.

11) Wurde das anderthalbkohlensaure oder das doppeltkohlensaure Natron statt des neutralen kohlensauren Natrons bei obigen Versuchen gebraucht, so entwickelte sich weit mehr kohlensaures Gas, als man hätte erwarten sollen.

12) Ich wiederholte zunächst den Versuch (10), indem ich statt des kohlensauren Natrons eine (zuvor gehörig gekochte) Auflösung von kohlensaurem Kali, von fast dem nämlichen specifischen Gewichte nahm, während die gekrümmte Röhre, womit die Flasche versehen war, in Kalkwasser eintauchte. Es zeigte sich aber nicht die geringste Trübung, selbst als mit dem Sieden so lange fortgefahren worden war, dass dadurch eine theilweise Zersetzung des Eiweisses erfolgte, die sich daraus ergab, dass die Mischung eine dunkelbraune Farbe annahm. Aus dem Resultate dieses Versuches lässt sich, wie ich glaube, völlig erweisen, dass, obgleich das Eiweiss im Stande ist, zum Theil das kohlensaure Natron zu zersetzen, es doch keineswegs kräftig genug sei, um eine ähnliche Wirkung auf das kohlensaure Kali zu äussern.

13) Das Resultat des letzten Versuches verbreitet viel Dunkelheit über die Natur der auflösenden Wirkung, welche kohlensaures Kali auf Eiweiss äussert; denn dass es eine solche Wirkung äussere, kann nicht bezweifelt werden, da es das Gerinnen des Eiweisses durch Hitze verhindert. Denn während wir, wenn Eiweiss im kohlensauren Natron aufgelöst wird, Data genug haben, um zu beweisen, dass ein Theil der Kohlensäure ausgetrieben, und ein Alkalialbuminat gebildet wird: so sind wir doch nicht im Stande, die Auflösung des Eiweisses in kohlensaurem Kali auf eine ähnliche Weise zu erklären, weil es uns an Beweisen fehlt, dass dasselbe Kraft genug habe, um auch eine theilweise zersetzende Wirkung auf das letztere Salz zu äussern. Wir können daher blos annehmen, dass es entweder eine ternäre Verbindung mit dem kohlensauren Kali bilde, oder dass es in dem alkalischen Salze blos in aufgelöstem Zustande ohne eigentliche chemische Verbindung vorhanden sei.

### Wirkung elektrischer Strömungen von verschiedener Intensität auf Eiweiss in seinem freien oder verbundenen Zustande.

14) Ueber keinen mit den Producten der Organisation in Verbindung stehenden Gegenstand hat eine grössere Verschiedenheit der Meinungen Statt gefunden, als über die Wirkungen elektrischer Strömungen auf Eiweiss. Ein Schriftsteller behauptet, es werde aus seiner Auflösung am negativen abgesetzt,

ein anderer dagegen am positiven Elektroden; während andere, wie Raspail (Nouv. Syst. de Chimie organ.), erklären, dass es an beiden Elektroden gleichmässig gerinne. Alle kommen jedoch darin überein, dass, wenn alle andere Mittel fehlschlagen, ein elektrischer Strom als Probe seine Anwesenheit zu entdekken ausserordentliche Empfindlichkeit besitze. Als ich aber diesen Gegenstand mit vieler Sorgfalt untersucht hatte, wobei ich mich elektrischer Strömungen von verschiedener Intensität, Auflösungen von Eiweiss von verschiedenen Graden der Concentration, und (was, wie ich fand, von bedeutender Wichtigkeit ist, da es Einfluss auf die Resultate hat) Elektroden von verschiedenen Metallen bediente: so glaube ich mit vollem Rechte behaupten zu können, dass die Wirkungen der elektrischen Strömungen auf Eiweiss constant und keineswegs so veränderlich sind, als man geglaubt hat.

15) Herr Brandé war, glaube ich, der erste, welcher die elektro-chemische Wirkung zur Entdeckung des Eiweisses anwandte (Phil. Trans. 1809. S. 373); und aus den Resultaten seiner Versuche erhellt, dass, wenn eine Auflösung von Eiweiss (des Weissen im Eie) der Wirkung einer Batterie von 120 vierzolligen Doppelplatten, welche durch verdünnte Salpetersalzsäure erregt worden waren, unterworfen wurde, ein schleuniges Gerinnen am negativen Elektroden Statt fand, während am positiven sich blos ein dünnes Häutchen von Eiweiss zeigte. Dieselben Resultate ergaben sich, wenn eine stark geladene Batterie von 24 vierzolligen Platten statt der grösseren gebraucht wurde, vorausgesetzt, dass die Drähte, welche die Elektroden bildeten, nicht weiter als einen halben Zoll von einander entfernt waren. Denn, wurden sie acht Zoll weit von einander entfernt, oder wurde eine kleinere Batterie gebraucht, so zeigte sich das Eiweiss blos am positiven Elektroden. Wurde das Eiweiss von Eiter statt Eiereiweiss gebraucht, so fand Herr Brandé, dass das Gerinnen an beiden Electroden Statt finde; die Grösse der bei diesem Versuche gebrauchten Batterie ist aber nicht erwähnt. Wurde Natronalbuminat (das durch Kochen des Weissen im Eie in Wasser erzeugt war) der Wirkung einer Batterie von 60 vierzolligen Platten unterworfen, so setzte sich das Eiweiss reichlich am negativen Elektroden ab. Die Resultate dieser Versuche scheinen Herrn

Brandé zu der Meinung veranlasst zu haben, dass freies oder gebundenes Eiweiss immer bei einem starken elektrischen Strome am negativen Elektroden, und bei einem schwachen am positiven gerinne.

16) Um jedem Irrthum zu begegnen, welcher aus der bei dem Durchgange elektrischer Strömungen von bedeutender Spannung entwickelten Hitze entstehen könnte, beschloss ich, kleine Platten (von $2\frac{1}{2}$ Zoll ins Gevierte, welche blos mit schwachem Salzwasser erregt waren) zu gebrauchen; diese Platten wurden in abgesonderten Trögen geordnet, die genau die Einrichtung des Becherapparates hatten. Dreissig Paar Zink- und Kupferplatten so geordnet und erregt, entwickelten einen Strom, der kräftig genug war, um Wasser- und Salzauflösungen schleunig zu zersetzen, und unangenehme Stösse mitzutheilen, die bis in die Handgelenke gingen; jedoch konnten sie ein Stück Platindraht ($\frac{1}{1000}$ Zoll im Durchmesser) nicht merklich erhitzen, ob es gleich fein genug war, um von einem einzigen Paar Platten von 4 Quadratzollen Oberfläche, das durch Schwefelsäure erregt worden war, glühend zu werden.

17) Zuerst untersuchte ich die Wirkung eines elektrischen Stromes auf flüssiges Eiweiss in so reinem Zustande, als es erhalten werden kann. Zu diesem Zwecke wurde verdünntes und zubereitetes Serum des Blutes (1) in eine Glasschale gebracht, und durch Platindrähte mit der Batterie von 30 Paaren in Verbindung gebracht, die (wie bei allen folgenden Versuchen geschahe, wenn es nicht ausdrücklich erwähnt ist) von schwachem Salzwasser erregt waren; in einigen Minuten kam in der Nähe des positiven Elektroden ein beträchtlicher wolkiger Absatz vor, *ohne aber daran sich anzuhängen.* Um mit grösserer Genauigkeit zu bestimmen, an welchem Elektroden das Eiweiss wirklich abgesetzt werde, wurde das Experiment wiederholt, mit *zwei* eine Auflösung von Eiweiss enthaltenden Schalen, die entweder durch befeuchtete Baumwolle oder Asbest mit einander in Verbindung standen, oder auch, was mir weit angemessener schien, vermittelst einer zwei Mal rechtwinkelig gekrümmten und in haarförmige Oeffnungen sich endenden Glasröhre, die mit Wasser angefüllt war, welches gerade genug Kochsalz enthielt, um den Strom mit gehöriger Leichtigkeit zu leiten und das Gelingen des Versuches zu sichern. Bei

dieser Art des Versuches zeigte sich bald reichliches Gerinnen des Eiweisses in der positiven Schale, während die Flüssigkeit in der negativen Schale ihre Durchsichtigkeit behielt. Bei Untersuchung des Inhaltes der Schalen, nachdem die elektrische Wirkung sechs Stunden lang fortgesetzt worden war, fand sich, dass die Flüssigkeit in der positiven Schale sehr sauer sei, viel geronnenes Eiweiss zerstreut enthalte, und stark nach Chlor rieche, während der Inhalt der negativen Schale hell und alkalisch und von der Hitze nicht geronnen war. Ein Zusatz von Essig- oder Salpetersäure bewirkte jedoch einen reichlichen Niederschlag von Eiweiss. Die Erklärung dieses Resultates ist sehr einfach. Das Natriumchlorid (von welchem das flüssige Eiweiss zu trennen beinahe, wo nicht ganz, unmöglich ist) war zersetzt worden; Chlor und wegen der folgenden Zersetzung des Wassers, Chlorwasserstoffsäure zeigten sich in der positiven Schale, während das Natron in die negative Schale übergeleitet worden war, wo es sich unter dem Einflusse der elektrischen Wirkung mit dem Eiweiss verbunden, und Natronalbuminat gebildet hatte.

18) Der zuletzt beschriebene Versuch wurde wiederholt, aber mit 6 Paaren von denselben Platten (16), die auf ähnliche Weise von schwachem Salzwasser erregt waren und Platinelektroden hatten. Es entwickelte sich an beiden Drähten Gas, aber nur schwach, und nach Verlauf von ungefähr einer halben Stunde fand sich, dass der Inhalt des positiven Bechers sauer und (wegen des Absatzes von Eiweiss) trübe war, und stark nach Chlor roch, während die Flüssigkeit in der negativen Schale alkalisch und hell war, und Natronalbuminat in Auflösung enthielt. Diese Resultate stimmen genau mit denen überein, die ich erhielt, wenn ich die grössere Batterie (17) brauchte. Wurden bei Verbindung der Eiweissschalen mit der kleinen Batterie statt der Platindrähte Kupferdrähte genommen, so zeigte sich eine sonderbare und merkwürdige Verschiedenheit. Der positive Draht nämlich wurde wegen der Oxydbildung überzogen, und war fast sogleich mit einem Häutchen von Eiweiss bedeckt, welches so geschwind zunahm, dass in einigen Minuten wegen des schnellen Gerinnens des Eiweisses, *das sich stark anhing*, ein Kupferdraht von 0,02 Zoll in der Dicke so dick wurde, wie eine Krähenfeder. Dieses Eiweiss

war grün und enthielt eine beträchtliche Menge Kupferoxyd. In seinen physischen und chemischen Charakteren bot es einen merkwürdigen und wichtigen Unterschied von demjenigen dar, das erhalten wurde, wenn statt kupferner, Elektroden von Platin gebraucht wurden.

19) Ein Theil der Auflösung von Eiweiss wurde wie zuvor (17) in zwei Schalen gebracht, die durch feuchte baumwollene Fäden verbunden und durch Platindrähte mit der Batterie von 30 Paaren (16) in der positiven Schale, die ich *A* nennen will, in Verbindung gebracht wurden. Es zeigte sich ein beträchtlicher Absatz von Eiweiss, während der Inhalt sauer war und nach Chlor roch, der Inhalt der negativen Schale, *B*, jedoch war hell und alkalisch. Die Verbindung mit der Batterie wurde jetzt umgekehrt, so dass *B* die positive und *A* die negative Schale wurde. In einer Viertelstunde fand sich, dass der Inhalt von *A* alkalisch und hell war, da das abgesetzte Eiweiss aufgenommen worden war, während dagegen die Flüssigkeit in *B* trübe (wegen der Gerinnung des Eiweisses) und sauer geworden war und einen Chlorgeruch erhalten hatte. Die Erklärung dieses anziehenden Versuches springt zu sehr in die Augen, als dass sie einer weiteren Erörterung bedürfte.

20) Da die obigen Versuche viel Mal wiederholt wurden und immer die nämlichen Resultate gaben, so können wir mit Sicherheit daraus schliessen, dass alle Mal, wenn Eiweiss bei elektrischer Einwirkung gerinnt, eine mit Chlor vermischte Säure (Chlorwasserstoffsäure?) immer am positiven Elektroden frei werde, während ein Alkali (Natron?) am negativen sich zeigt. Herr Brandé (s. dessen oben angeführte Abhandlung S. 375 und f.) gelangte fast zu den nämlichen Resultaten, die jedoch darin abwichen, dass er fand, das Gerinnen des Eiweisses erfolge fast immer am negativen Elektroden. Auf diesen Umstand gründete er auf Sir Humphry Davy's Vorschlag eine Theorie der Gerinnung des Eiweisses. Nach Hrn. Brandé rührt die Auflöslichkeit des Eiweisses in Wasser blos von der Gegenwart des Natrons her, und in Folge der Ausscheidung dieses Alkali's am negativen Elektroden wird da das Eiweiss in einer unauflöslichen Form abgesetzt. Es könnten gegen diese Hypothese mehrere und wichtige Einwürfe gemacht werden, und zwar unter andern, dass die Menge von Natron, die mit

m Eiweiss im Weissen des Eies oder in serösen Flüssigkei- n verbunden bestehe, wirklich so unbedeutend sei, dass es rchaus nicht als der auflösende Körper betrachtet werden kann. erner gerinnt das Eiweiss des Eies oder Serums bekanntlich i Hitze, was mit derselben Substanz nicht geschieht, wenn e mit Natron verbunden ist. Hierzu kommt noch, dass die illung des Eiweisses am positiven Elektroden vermittelst einer hr schwachen elektrischen Kraft zugleich, wie ich glaube, nreichend die Unhaltbarkeit der Annahme beweist, die Herr randé im Jahre 1809 machte, und der spätere Schriftsteller ipflichteten.

21) Indem ich das Gerinnen des Eiweisses vermittelst ektrischer Strömungen von schwacher Spannung zu erklären ersuche, bin ich weit davon entfernt, meine Erklärung für inzlich über jeden Einwurf erhaben zu halten; ich glaube ier immer noch, dass sie seine Gerinnung auf eine Weise er- utert, die mehr als jede andere Erklärungsweise mit bekann- n Thatsachen sich verträgt.

22) Ich glaube, ein jeder, der überhaupt nur mit der ahren Natur der elektro-chemischen Zersetzung bekannt ist, ird mir zugeben, dass auf eine von der geringsten Spur von alzwasser oder einer andern Beimischung freie Auflösung on Eiweiss der elektrische Srom (vorausgesetzt, dass der aus der Entwickelung von Hitze entspringende Irr- um vermieden werde) keine Wirkung haben würde, insofern : nicht etwa die Zusammensetzung des Eiweisses selbst auf- sen sollte. Denn es kann, wie Schwefelsäure, Natron oder ndere Jone*), im unverbundenen Zustande möglicher Weise eine Neigung haben, zu einem von beiden Elektroden berzugehen, aber, wenn es mit einem Alkali verbun-

*) Es dürfte nicht ganz unnütz sein, die, welche etwa mit Fa- aday's Untersuchungen nicht sehr bekannt sein sollten, zu erin- ern, dass unter *Jon* ein Körper verstanden werde, der nicht selbst us andern Jonen zusammengesetzt ist, und im unverbundenen Zu- tande keine Neigung hat, zu einem von beiden Elektroden überzu- ehen, da er gegen den Durchgang des elektrischen Stromes ganz ndifferent ist. So sind Jod, Schwefelsäure, Chlor, Essigsäure, Na- ron, Ammoniak u. s. w. Jone (S. Lond. and. Edinb. Phil. Mag. Vol. V, S. 164).

den ist, die Rolle eines elektro-negativen Körpers oder einer Säure spielt und ein Anion wird, so sollten wir erwarten, dass es zu dem positiven Elektroden (Anode) übergehe; oder wenn es als eine Base wirkt und eine Cation wird, dass es zu dem negativen Elektroden (Cathode) übergehe. Wie bewirkt also ein elektrischer Strom das Gerinnen des Eiweisses? durchaus nicht, wie ich glaube, vermittelst einer primären Wirkung auf dasselbe, sondern einzig und allein vermittelst secundärer Wirkungen und auf folgende Weise. Flüssiges Eiweiss kann niemals vollkommen frei von Chloriden erhalten werden, denn Kochsalz ist immer innig mit demselben gemischt vorhanden, und könnte selbst diess entfernt werden, so ist immer noch, wie Raspail gezeigt hat (Nouv. Syst. de Chim. org. S. 195), Salmiak anwesend. Wenn man also flüssiges, und soweit man es erhalten kann, unverbundenes Eiweiss der Wirkung der Volta'schen Elektricität (vermittelst Platinelektroden) unterwirft, so wird die anwesende salzige Substanz zersetzt, und da diese vornehmlich aus den Chloriden der alkalischen Metalle besteht, so geht das Chlor zu dem positiven, die Basen zu dem negativen Elektroden über. Sobald das Chlor in der positiven Schale frei geworden ist (wenn zwei Schalen gebraucht werden, oder in der Nähe des positiven Elektroden (wenn blos eine Schale gebraucht wird), so fällt es das Eiweiss, da ein sehr geringer Theil Chlor*) hinreichend ist, eine beträchtliche Menge Eiweiss zu fällen; während die Basen in der negativen Schale sich mit dem Eiweiss verbinden, so dass am Ende jedes Versuches dieser Art Chlor (wie sich aus dem Geruche ergiebt), Chlorwasserstoffsäure und geronnenes Eiweiss in der positiven, und Natron und Ammoniakalbuminate in der negativen Schale sich vorfinden. Wird aber die Verbindung mit der Batterie durch kupferne Elektroden statt derer von Platin hergestellt, so wird eine geringe Abänderung nothwendig, denn ein anderes Agens kommt ins Spiel, welches die Gerinnung des Eiweisses begünstigt. Ich meine das die Elektroden bildende Metall; denn nach hergestellter Verbindung mit der Batterie oxydirt der positive Draht, und das Kupferoxyd ver-

*) Chlor ist ohne Zweifel das empfindlichste chemische Reagens für Entdeckung des Eiweisses, das wir kennen, und ich will nur bemerken, dass der Werth der Salpetersalzsäure als einer Probe für das Eiweiss von der Anwesenheit desselben herrühre (5).

bindet sich in seiner Entstehung mit dem Eiweissstoffe, und bildet ein unauflösliches Kupferoxydalbuminat, das um den Draht herum gerinnt; und da wir so zwei wirkende Ursachen statt einer haben (sowohl die Anziehung des Kupferoxydes zum Eiweiss, als auch die Wirkung des Chlors), so finden wir, dass die Fällung des Eiweisses weit schneller erfolge und in viel grösserer Menge, wenn statt Platins Kupfer gebraucht wird, um die Eiweissauflösung mit der Batterie zu verbinden; und da ich nach diesem Grundsatze verfahre, alle Mal wenn ich blos Eiweiss zu entdecken beabsichtige, so bin ich gewohnt, Elektroden von reinem Kupferdrahte zu gebrauchen, die mit einer kleinen Batterie von 5 oder 6 Paaren blos durch schwaches Salzwasser erregter Platten (18) verbunden sind, die, wie ich finde, zu dem Zwecke völlig hinreichend sind. Aber was die elektrischen Strömungen für eine Intensität haben mögen, oder aus was für einem Metalle die Elektroden bestehen, so haben wir eine hinreichende Menge von Thatsachen, um zu glauben, dass das freie Eiweiss niemals von dem elektrischen Strome selbst zerfällt werde, sondern durch seine Wirkung das Chlor zu befreien oder die Bildung eines Oxydes zu bestimmen, zu dem das Eiweiss beträchtliche Verwandtschaft hat.

23) Es kann jetzt noch die Frage aufgeworfen werden, warum bei Herrn Brandé's Versuchen (Phil. Transa. am oben angeführten Orte) das Gerinnen des Eiweisses am negativen Elektroden so constant Statt fand, wie bei meinen am positiven. Diese Frage kann leicht gelöst werden, wenn wir daran erinnern, dass bei Herrn Brandé's Versuchen die angewandten Batterien gross waren, und durch starke Säuren erregt wurden, wobei die entwickelten elektrischen Strömungen in einem Zustande von beträchtlicher Spannung waren. In Folge davon wurde das Eiweiss, durch die Anwesenheit des Chlors am positiven Elektroden auflöslich gemacht, wurde mechanisch durch den Strom der positiven Elektricität nach der negativen Seite der Batterie hingeführt. Dass der Uebergang der Elektricität fähig sei, in flüssigen Leitern Strömungen von beträchtlicher mechanischer Intensität zu erregen, beweisen Sir John Herschel's Versuche (Phil. Transa. 1824, S. 162) hinreichend, während Herr Becquerel (Traité de l'Electricité, tom. III, S. 102) bewiesen hat, dass solche Ströme kräftig genug sind,

um fein zertheilte feste Körper vom positiven nach dem negativen Elektroden, selbst in abgesonderten Röhren, hinzuführen. Es machte derselbe die Bemerkung, dass fein zertheilter Thon durch die mechanische Kraft solcher Strömungen, die vermöge des Durchganges flüssiger Leiter der Elektricität erregt wurden, aus der positiven Röhre wirklich herausgetrieben werde; und es mögen daher, wenn die Spannung der entwickelten Elektricität vermindert wird (wie bei meinen Versuchen), solche Versetzungen verhindert und das geronnene Eiweiss beständig in der positiven Schale gesammelt werden.

24) Zunächst wünschte ich die Wirkungen elektrischer Strömungen auf alkalische Albuminate zu untersuchen. In dieser Verbindung wirkt das Eiweiss als ein mittelmässig kräftiger elektro-negativer Grundstoff, und man könnte folglich erwarten, dass er am positiven Elektroden geröune. Um diess zu entscheiden, wurde Natronalbuminat so vollkommen neutral als möglich bereitet, mit Wasser verdünnt, und in zwei Glasschalen gebracht, die vermittelst einer gekrümmten, mit derselben Flüssigkeit angefüllten, Röhre in Verbindung standen. Die Schalen waren mit der Batterie von 30 Plattenpaaren (16) durch Platindrähte verbunden. Es erfolgte, wie sich erwarten liess, eine reichliche und schleunige Gerinnung in der positiven Schale. In diesem Falle kann das Absetzen von Eiweiss der Wirkung des elektrischen Stromes völlig beigemessen werden. Denn da er mit einem Cation (Natron) verbunden ist, so muss er nothwendig als ein Anion wirken, und daher wie alle Anione am positiven Elektroden (Anode) abgesetzt werden. Ein sehr schwacher Strom, wie der von 5 oder 6 Plattenpaaren gegebene, reicht hin, diese Wirkung hervorzubringen. Wird zu den Elektroden statt Platindrahtes Kupferdraht genommen, so findet die Zersetzung mit gleicher Geschwindigkeit Statt, indem das Eiweiss *um* den positiven Draht *herum* in Gestalt feiner, fast durchsichtiger Röhren (die organischen Häuten gleichen) abgesetzt wird, die von dem Drahte, fast sobald sie sich gebildet haben, abfallen, und beinahe, wo nicht ganz frei von Kupfer sind. Dieselben bilden einen auffallenden Contrast mit dem unregelmässigen, schweren, grünen Niederschlage von Eiweiss, der sich an den Kup-

Metallelektroden abhängt, wenn der Versuch mit unverbundenem Eiweiss angestellt wird.

25) Die elektrolytische Wirkung gewährte nicht so befriedigende Resultate, wenn Eiweissverbindungen mit Säuren angewandt wurden, denn die Entwickelung von Chlor (die zu vermeiden fast unmöglich ist) bewirkte fast immer die Fällung des Eiweisses in der positiven Schale; und obschon es mir zuweilen gelang, die Gerinnung des Eiweisses in der negativen Schale zu bewirken, so war es doch nicht constant genug, um eine Meinung über die basische Natur des Eiweisses zu begründen. Jedoch gelang es mir darauf, befriedigendere Resultate zu erhalten, indem ich den Einfluss des Chlors auf das Eiweiss in der positiven Schale vermied. Zu diesem Zwecke nahm ich zwei gläserne Schalen, die durch mit Salzwasser angefeuchtete baumwollene Fäden verbunden, und die eine mit Wasser angefüllt (es enthielt gerade genug Kochsalz, um dasselbe hinlänglich leitend zu machen), die ich durch Platindraht mit dem positiven Pole verband, die andre dagegen mit essigsaurem Eiweiss, welche auf ähnliche Weise mit dem negativen Pole der Batterie von 30 Plattenpaaren (16) *) verbunden war. In einer Stunde zeigte sich eine beträchtliche Wolke von Eiweiss in der negativen Schale; die Flüssigkeit in der positiven war natürlich sauer. Zu dieser wurde ein Ueberschuss von kaustischem Natron hinzugesetzt und das Ganze bis zur Trockne abgedampft. Nach dem Hinzusetzen von Schwefelsäure zu dem trocknen Rückstande entwickelte sich ein Essigsäuregeruch. Diess beweist, glaube ich, dass das Eiweiss die Rolle eines elektro-negativen Körpers spielen kann; denn was auch immer für Einwürfe gegen meine aus diesem Versuche hergeleiteten Folgerungen vorgebracht werden, so wird doch vermuthlich Niemand glauben, dass Essigsäure in die positive Schale gebracht wurde, wofern sie nicht als ein Anion mit einem basischen Körper verbunden war, der in diesem Falle kein anderer als Eiweiss sein konnte. Indessen muss ich bekennen, dass das Eiweiss weit vollkommenere

*) 12 Plattenpaare finde ich bei diesem Versuche ganz ausreichend, vorausgesetzt, dass eine längere Zeit (4 oder 5 Stunden) dazu verwendet werde.

Verbindungen mit Basen als mit Säuren bildet, und dass es sich mehr mit den elektro-negativen als den elektro-positiven Körpern zu verbinden scheint, indem es in dieser Hinsicht sich zu andern organischen Körpern verhält, wie die Kieselerde zu den unorganischen Körpern.

---

Tab.

Apparate zur chemischen Untersuchung des Bieres.

Fig. 1

45
40
35
30
25
20
15
10
5

Fig. 2

# Metallurgie.

## I.

### *Beschreibung des Abtreibens durch Krystallisation, eines neuen metallurgischen Verfahrens zur Scheidung des Silbers vom Blei,*

von

M. F. Le Play, Bergingenieur *).

(Annales des Mines. Troisième Série. Tome X. V. livraison de 1836. S. 381.)

Seit einem Jahre wendet man in mehreren Bleihütten Grossbritanniens ein metallurgisches Verfahren mit grossem Vortheile an, das allem Anscheine nach auf dem Continente den nämlichen Erfolg haben muss. Dieses Verfahren gründet sich auf eine chemische Erscheinung, die von Herrn H. L. Pattinson, einem geschickten englischen Ingenieur entdeckt wurde, dem

*) Die Gewichte und Maase, von denen in dieser Abhandlung die Rede ist, haben in metrischen Maasen folgenden Werth:

Gewichte.

1 Fodder = 21 Centnern von 112 Pfund = 2352 Pf. = 1065,69 Kil.
1 Tonne = 20 Centnern von 112 Pfund = 2240 Pf. = 1014,94 Kil.
1 Centner = 112 Pfunden Avoir du poids Gewicht = 50,747 Kil.
1 Pfund = 16 Unzen . . . . . . . . . . . . = 0,4531 Kil.
1 Unze . . . . . . . . . . . . . . . . . . . = 0,0283 Kil.
1 Unze Silber auf den Fodder silberhaltiges Blei hat gleichen Werth mit 0,000026 Silber auf 1,000000 silberhaltiges Blei.

Münzen.

1 Pfund Sterling = 20 Schilling, beim mittleren Wechselcours, hat beinahe den Werth von . . . . . . . . . . . . = 25,25 Fr.
1 Schilling = 12 Pence . . . . . . . . . . . . = 1,262 Fr.
1 Penny (im Plural Pence) oder ein Denar . . . . . = 0,101 Fr.

gleichfalls die Ehre gebührt, dasselbe auf die Industrie angewendet, und so eine wirkliche Umwälzung in einem sehr wichtigen Zweige der Metallurgie vervollständigt zu haben.

Damit man die ganze Wichtigkeit der Entdeckung Herrn Pattinson's würdigen könne, halte ich es für nützlich, mich zuvor in einige Vorerörterungen einzulassen.

Der erste Theil der, übrigens sehr verschiedenen, metallurgischen Verfahrungsarten, die bei der Behandlung der silberhaltigen Bleierze angewendet werden, hat immer zum Zweck, das metallische Blei daraus zu ziehen. Das Silber concentrirt sich natürlich in dem Blei, ohne dass es nöthig wäre, irgend eine besondere Maassregel zu nehmen, um die Vereinigung der beiden Metalle zu begünstigen.

Diesen verschiedenen Verfahrungsarten muss nun natürlicher Weise eine Operation folgen, welche die Scheidung des Bleies und Silbers zum Zwecke hat. Nun kannte man aber bis auf die letzte Zeit, um zu diesem Resultate zu gelangen, nur ein einziges Verfahren, welches folgende Operationen umfasst:

1) das Abtreiben, eine Operation, bei welcher das silberhaltige Blei in eine den Schmelzpunct übersteigende Temperatur auf einem hohlen, aus erdigen Substanzen bestehenden Heerd gebracht, und nachher der oxydirenden Wirkung eines Luftstromes unterworfen wird, der das ganze Blei als Oxyd oder Glätte ausscheidet, und das Silber fast rein auf dem Heerde zurücklässt;

2) das Glättfrischen, eine Operation, wodurch das Bleioxyd reducirt und das metallische Blei wieder hergestellt werden soll;

3) die Schmelzung der Rückstände der Capelle, bei welcher ein anderer Theil Blei wieder hergestellt wird, der sich als Oxyd in die erdigen Substanzen hineingezogen hat, aus denen die Capelle besteht.

Die Nachtheile des Abtreibens und der beiden sie ergänzenden Operationen sind: der üble Einfluss, den die bleiigen Substanzen, welche durch den Luftstrom beim Abtreiben in der Hütte fortgerissen werden, auf die Gesundheit der Arbeiter ausüben; der beträchtliche Verlust an metallischem Blei, 7 Hunderttheile zum wenigsten, der erstlich von dem Abtreiben, sodann von der Reduction der Glätten und der Rückstände des

Heerdes herrührt; endlich der beträchtliche Aufwand, der auf Brennmaterial und Handarbeit verwendet werden muss, und durch eine Operation nothwendig erfordert wird, die ziemlich verwickelte Manipulationen begreift. Es geht hieraus hervor, dass man eine grosse Menge Blei, das noch eine ansehnliche Menge Silber enthält, nicht mit Vortheil abtreiben kann. Das darin enthaltene Silber bleibt demnach ohne Werth.

Das Verfahren des Herrn Pattinson übt keinen üblen Einfluss auf die Gesundheit der Arbeiter aus, es veranlasst bei dem Blei nur einen Verlust, der gewöhnlich unter 2 Hunderttheilen beträgt; endlich ist es so ökonomisch, wenigstens unter den Umständen, in denen es in England angewendet wird, dass man es mit Vortheil bei Werkbleien anwenden kann, die nicht sehr reich an Silber sind, und die bis jetzt nicht ohne Verlust behandelt werden konnten. Dieses sehr einfache Verfahren ist seinem Principe und seiner Ausführung nach auf folgende Erscheinung gegründet.

Wenn man, nachdem eine Blei- und Silberlegirung völlig in Fluss gekommen ist, sie nachher sehr langsam erkalten lässt, während man die Metallmasse beständig umrührt, so bemerkt man, dass sich nach Verlauf eines gewissen Zeitpunctes in der flüssigen Masse eine unablässig zunehmende Menge unvollkommener Krystalle absetzt, die man mit einem Schaumlöffel wegnehmen kann, gerade wie die, welche unter den nämlichen Umständen eine Flüssigkeit absetzen würde, die mit einem Salze gesättigt ist, welches in der Wärme auflöslicher ist, als in der Kälte. Wenn man das auf diese Weise in krystallinischem Zustande weggenommene Metall der Analyse unterwirft, so wie das, welches die Masse ausmacht, die man mit der Mutterlauge vergleichen könnte, so findet man, dass das erstere viel ärmer und das zweite viel reicher ist als die ursprüngliche Legirung. Man begreift übrigens leicht, dass die Krystalle um so viel ärmer an Silber sein müssen, als die Menge des aus dem flüssigen Bade ausgeschiedenen Metalls geringer ist, und im Gegentheil das zurückbleibende Metall um so reicher sein müsse, als die Menge der weggenommenen Metalle grösser ist.

Die Erfahrung hat gelehrt, zum wenigsten unter Umständen, unter denen man bis jetzt in englischen Hütten operirt hat, dass die nämliche Erscheinung hervorgebracht wird, von

welcher Art auch immer der Reichthum der Legirung sein mag. Wenn man also dieser Art von Scheidung durch die Krystallisation eine gegebene Legirung, so wie die davon herkommenden Producte unterwirft, so erhält man zwei Reihen, eine von Legirungen, die immer reicher und reicher werden, die andere von Legirungen, die immer ärmer und ärmer werden, ohne dass es bei diesem doppelten Resultate der Operation eine andere Grenze gäbe, als die, welche von den ökonomischen Verhältnissen abhängt, unter denen operirt wird. In den Hütten, worin ich die neue Methode in ihrer Anwendung gesehen habe, begnügte man sich, das arme Blei auf den Gehalt des Glättebleies zu bringen, und man reicherte das reiche Blei nicht mehr an, als bis auf den zehnfachen Silbergehalt der ursprünglichen Legirung. Diese reiche Legirung wird nachher dem Abtreiben unterworfen; da sie nur den zehnten Theil des der Krystallisation unterworfenen Silbers enthält, so wird der von dem Abtreiben herrührende Verlust offenbar auf den zehnten Theil dessen gebracht, den man nach der alten Methode erlitten hätte (0,007 statt 0,07).

Neun Zehntel des Bleies kommen in den Handel, ohne einen andern Abgang erlitten zu haben, als den, welcher aus der Umschmelzung einer kleinen Menge von Schlacken entspringt, die man von der Oberfläche des Bleibades im Anfange der Operation wegnimmt. Dieser Verlust steigt höchstens bis zu einem halben Hundertel, dergestalt, dass der Gesammtverlust unter 2 Hunderteln bleibt. Da man übrigens nur eine sehr kleine Menge Metall abzutreiben hat, so kann diese Operation mit aller Langsamkeit, die man nur wünschen kann, geleitet und es können so die traurigen Wirkungen der Bleidämpfe auf die Gesundheit der Arbeiter fast ganz verhütet werden.

Das Abtreiben durch Krystallisation ersetzt also nicht völlig die Cupellirung; sie gestattet aber, was fast auf das Nämliche hinausläuft, nach Belieben und in einem bedeutenden Verhältnisse die Menge Blei zu beschränken, auf die diese kostspielige Operation angewendet werden soll.

Das Princip des neuen Verfahrens ist so einfach, dass jeder, der die Behandlung der Metalle kennt, leicht die Mittel auffindet, es in Anwendung zu bringen. Uebrigens müssen diese Mittel nothwendig in jeder Localität verschieden sein, je nach der Natur und Bestimmung der Producte. Da endlich dieses Verfahren in Eng-

land noch neu ist, so ist es nicht wahrscheinlich, dass man schon die beste Wahl unter den der Zahl nach unendlichen Verbindungen getroffen habe, die bei Anordnung der Manipulationen gemacht werden können. Ich halte es dessen ungeachtet für nützlich, hier einige einzelne Data in Bezug auf die Bleihütte zu Newcastle und vornehmlich numerische Nachweisungen zu geben, die geeignet sind, die Vorzüglichkeit von Herrn Pattinson's Methode unter den dieser Hütte eigenthümlichen Umständen zu würdigen.

Die Einrichtung zum Abtreiben durch Krystallisation ist von der grössten Einfachheit. Sie besteht aus drei gusseisernen, halbkugelförmigen Kesseln, von 1,20 M. im Durchmesser, und 0,006 M. in der Dicke. Diese ruhen vermittelst einer oben angebrachten ringförmigen Randleiste auf einem Mauerwerke, worin die Kessel ganz hineingelassen sind, so dass die Mittelpuncte derselben sich in einer und derselben geraden Linie befinden. In dem nämlichen Mauerwerke, unmittelbar unter jedem Kessel, befindet sich ein kleines Steinkohlenfeuer, dessen Flamme, nachdem sie die äussere Oberfläche des Kessels berührt hat, durch mehrere, in dem Mauerwerke gleichfalls enthaltene Canäle geht, und von da in eine kleine für die drei Kessel gemeinschaftliche Esse aufsteigt. Aus dem Boden jedes Kessels geht eine Röhre, vermittelst deren man nach Belieben das in demselben enthaltene flüssige Metall herauslassen kann. Die Mündungen dieser Röhren sind auf den grossen Flächen des Mauerwerkes angebracht und befinden sich den Heizthüren gerade gegenüber.

In einen Kessel werden ungefähr drei Tonnen silberhaltiges Blei gebracht, das sogleich durch den Einfluss des darunter befindlichen Feuerheerdes flüssig wird. Sobald es völlig im Flusse ist, wird das Feuer weggenommen, und die Oeffnung des Rostes und Aschenloches hermetisch durch Backsteine und einen Thonkitt verschlossen. Die Flüssigkeit wird alsdann mit einer einfachen runden Eisenstange, die sich in einen schräg zugehenden Rand endigt, herumgerührt. Uebrigens hat der Arbeiter keine besondere Sorgfalt darauf zu verwenden, er braucht nur diese Eisenstange beständig in allen Theilen des Bades herumzuführen, und besonders nach dem Umfange der Oberfläche hin, wo das Metall vornehmlich zu ge-

rinnen geneigt ist. Der Arbeiter nimmt die Krystalle weg, je nachdem sie sich absetzen, und zwar mit einem Schaumlöffel, der zu einer etwas höheren Temperatur, als die des Bades, gebracht ist. Die zugleich mit den Krystallen abgenommene flüssige Masse des Bades fliesst in Menge durch die Löcher des Schaumlöffels, und trennt sich nach zwei oder drei Stössen sehr gut von dem festen Theile, der sich alsdann in der Gestalt einer halb krystallinischen, halb teigigten porösen Masse zeigt.

Die Menge der Krystalle, die man bei jedem Schmelzen abnimmt, hängt von dem Reichthume der Legirung ab, welche man behandelt. Ist diese Legirung arm, so wird sie gewöhnlich in dem Verhältnisse von $^2/_3$ armer Krystalle und $^1/_3$ reicher flüssiger Legirung getheilt. Dieses Verhältniss kehrt man um, wenn die zu behandelnde Legirung einen sehr starken Silbergehalt hat.

In jedem bestimmten Falle und für eine gegebene Menge ist der Unterschied des Reichthums zwischen den beiden Legirungen um so viel grösser, je sorgfältiger die Operation verrichtet wurde. Indessen kann sie, ich sage es nochmals, in kurzer Zeit erlernt werden, und erfordert von Seiten der Arbeiter nur eine mittelmässige Geschicklichkeit.

Um die vorgehenden Angaben durch ein Beispiel zu erläutern, nehme ich an, was in England ziemlich häufig der Fall ist, dass man Blei zu behandeln habe, welches auf die Tonne zehn Unzen Silber enthält, indem man mit drei Tonnen dieser Legirung operirt, nämlich:

60 Centn. zu 10 Unzen Silber auf die Tonne, enthalten im Ganzen 30 Unz. Bei der ersten Operation werden erhalten:

(a) 40 Centn. zu $4\frac{1}{2}$ Unz. Silb. auf d. Tonne, im Ganzen 9 Unz. } 30
(b) 20 Centn. zu 21 Unz. — — — 21 — } Unz.

Eine jede der Legirungen (a) und (b) wird mit den Legirungen von der nämlichen Beschaffenheit vereinigt, die durch die Behandlung eines oder mehrerer anderer Theile von den drei Tonnen der ursprünglichen Legirung erhalten wurden. Man nimmt noch drei Tonnen von jeder dieser neuen Legirungen um sie der Krystallisation zu unterwerfen. Um aber die Reihe der Resultate besser übersehen zu können, wollen wir im Ge

danken bei den folgenden Operationen die Behandlungen der zwei Producte (a) und (b) trennen.

Die 40 Centn. Legirung zu $4\frac{1}{2}$ Unzen und die 20 Centner Legirung zu 21 Unzen, der Krystallisation von einander abgesondert unterworfen, gaben:

(a) { 30 Centn. zu $2\frac{1}{2}$ Unz. auf d. Tonne enth. im Ganzen $3\frac{3}{4}$ } 9
(a) { 10 Centn. zu $10\frac{1}{2}$ — — — — $5\frac{1}{4}$ } Unz.

(b) { 10 Centn. zu 9 Unz. auf d. Tonne enthalt. im Ganzen $4\frac{1}{2}$ } 21
(b) { 10 Centn. zu 33 — — — — — $16\frac{1}{2}$ } Unz.

60. Das Ganze wie in 3 Tonnen der ursprüngl. Legirung 30.

Die Producte der dreifachen Operation, die mit den drei Tonnen der ursprünglichen Legirung und mit den unmittelbaren Producten vorgenommen wurde, sind also:

(1) 30 Centn. zu $2\frac{1}{2}$ Unz. auf d. Tonne enth. im Ganzen $3\frac{3}{4}$ }
(2) { 10 Centn. zu 9 — — — — — $4\frac{1}{2}$ } 30
(2) { 10 Centn. zu $10\frac{1}{2}$ — — — — — $5\frac{1}{4}$ } Unz.
(3) 10 Centn. zu 33 — — — — — $16\frac{1}{2}$ }

Von diesen drei Gruppen von Producten wird die erstere von Neuem behandelt und erzeugt immer ärmere Producte; die dritte giebt bei Wiederanwendung derselben Mittel immer reichere Legirungen, und endlich die zweite, aus beiden Legirungen zusammengesetzte Gruppe, die fast den Gehalt der ursprünglichen Legirung hat, wird wieder in den Kessel gebracht, wo man sie behandelt.

Das Verhältniss der nach einander folgenden Operationen ist jetzt leicht zu begreifen. Indem man sich bemüht, eine Theilung der Producte zu erhalten, welche das Wesen des neuen Abtreibeverfahrens ausmacht, muss man sich hüten, in eine allzugrosse Verwickelung zu gerathen. Der in dieser Absicht angewendete Kunstgriff besteht immer darin, die Producte jeder Krystallisation auf solche Verhältnisse zu bringen, dass die Legirungen, von der reichsten und ärmsten abgesondert, immer in den Gehalt der ursprünglichen Legirung zurücktreten, oder in eine kleine Anzahl zwischen den äussersten Grenzen mitten inne liegender Legirungen, und die man beständig wieder vereinigt, um sie gemeinschaftlich zu behandeln

Uebrigens begreift man jetzt, wie diese Einzelnheiten der Manipulation bis in's Unendliche verschieden sein können. Man kann zum Beispiel bei der so eben beschriebenen Behandlung

folgende Nuance anbringen, die ich in der Hütte zu Newcastle habe anwenden sehen. Wir wollen zum Beispiel die erste, oben beschriebene Operation wieder vornehmen, und zwar in dem Augenblicke, wo die 40 Centn. armer Krystalle abgenommen wurden. Statt die 20 Centner reicher Legirung, die in dem Kessel bleiben, sogleich heraus zu lassen, indem man den Thonpfropf, der sie zurückhält, durchbohrt, fährt man fort, die flüssige Masse umzurühren, bis dass noch die Hälfte des Metalles in Gestalt von Krystallen abgesetzt wird. In diesem Augenblicke scheidet man, statt diese Krystalle mit dem Schaumlöffel abzunehmen, wie man es bisher machte, die flüssige Masse, welche sie umhüllt, davon, indem man einen Abstich macht, und die krystallinische Masse rührt, um dieser Flüssigkeit Abzug zu verschaffen. Man lässt so unmittelbar nach der ersten Operation eine neue Scheidung eintreten, die ohnediess eine neue, in der vorhergehenden Beschreibung durch den Buchstaben (b') bezeichnete Schmelzung erfordert haben würde. Man kann bei einer einzigen Operation $\frac{1}{6}$ des dazu angewendeten Bleies mit einem mehr als dreifachen Gehalt gegen den der ursprünglichen Legirung ausziehen, indem man nämlich mehr als die Hälfte des in dieser Legirung enthaltenen Silbers zurückbehält.

Ich will diese Abhandlung mit einigen ökonomischen Angaben in Bezug auf eine zusammenhängende Reihe von Operationen beschliessen, die in der Bleihütte zu Newcastle ausgeführt wurden. Aus diesen Angaben wird man den Vorzug von Herrn Pattinson's Methode, den sie gegen das alte Verfahren unter genau bestimmten Umständen voraus hat, beurtheilen und die Vortheile ziemlich der Wahrheit nahe berechnen können, die man unter andern Umständen davon erwarten kann.

25 Fodder, 15 Centn. 49 Pfund, oder 540 Centn. 49 Pfund silberhaltiges Blei, die auf dem Fodder 5 Unzen Silber, im Ganzen 130 Unzen Silber hielten, gaben nach drei nach einander folgenden Operationen folgende Producte:

| | Unz. | Unz. |
|---|---|---|
| 440 Centn. armes Blei, die hielten ½ Unze Silber auf dem Fodder, oder im Ganzen . . | 10½ | |
| 75 Centn. 49 Pf. Blei, die beinahe den ursprünglichen Gehalt hatten, oder im Ganzen . . | 3½ | |
| 84 Centn. reiches Blei zum Abtreiben, die hielten 29 Unzen auf den Fodder, oder im Ganzen | 116 | 130 |
| 1 Centn. Verlust, der vornehmlich von dem Umschmelzen des Badeschaumes herrührte. | | |

Das Blei, welches reich genug ist, um es dem Abtreiben zu unterwerfen, hat, wie man sieht, nur einen sehr schwachen Gehalt, und blos den sechsfachen desjenigen der ursprünglichen Legirung. Dieser Umstand hängt von einem der Hütte zu Newcastle eigenthümlichen Verhältnisse ab, wo man genöthigt ist, eine ziemlich grosse Menge Glättblei zu bereiten, welches mehr als das nicht abgetriebene Blei zur Fabrication des Bleiweisses eines der vornehmsten Producte dieser Hütte, geeignet ist. Man hat demnach ein Interesse dabei, die Menge des dem Abtreiben unterworfenen Bleies nicht allzu sehr zu vermindern. Diess ist einer der zahlreichen Umstände, welche die Veranlassung geben, das Verfahren des Herrn Pattinson in jeder Localität zu modificiren. Das Abtreiben durch Krystallisation und das Cupelliren von 84 Centn. Blei zu 29 Unz. verursachten folgende Kosten:

1) Abtreibung durch Krystallisation.

| | Pf. Sterl. | Sch. | D. | Pf. Sterl. | Sch. | D. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Handarbeit. 2 Arbeiter, von denen jeder neun Stunden arbeitete, konnten 32 Centner armes Blei und die entsprechende Menge reiches Blei bereiten: die Scheidung von 440 Centn. armen Bleies erfordert also 27,4 Tagearbeit, die, eine zu 3 Schillingen gerechnet, bezahlt werden mit | 4 | 2 | 0 | | | |
| Brennmaterial. Die Erwärmung der Abtreibekessel erfordert 3 Centner Steinkohlen für die Abscheidung eines Fodders armen Bleies, oder 3 | | | | | | |
| Summe | | | | | | |

| | Pf. Sterl. | Sch. | D. | Pf. Sterl. | Sch. | D. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Transport | 4 | 2 | 0 | | | |
| Tonnen 3 Centn. Steinkohlen auf 440 Centn. Die Steinkohlen kommen der Hütte das Chaldron von 53 Centn. 10 Schilling zu stehen, woraus sich die Gesammtausgabe ergiebt von | 0 | 12 | 0 | | | |
| Patentgebühr des Herrn Pattinson; 3 Schilling für den Fodder armes Blei, oder für 21 Fodder oder 440 Centn. . . . | 3 | 3 | 0 | | | |
| Verlust von 1 Centn. Blei, für den Fodder von 21 Centn. 25 Pf. Sterl. gerechnet, giebt . . . | 1 | 4 | | | | |
| Summa: | 9 | 1 | 0 | 9 | 1 | 0 |
| 2) Cupellirung. | | | | | | |
| Handarbeit. 3 Schill. 6 D. für den Fodder Blei, welcher der Cupellirung unterworfen wird, oder für 4 Fodder oder 84 Centn. . . | 0 | 14 | 0 | | | |
| Brennmaterial. 12 Centn. 70 Pf. für den Fodder Blei zu cuppelliren; oder für 4 Fodder, das Chaldron von 53 Centn. zu 40 Schill. gerechnet | 0 | 8 | 8 | | | |
| Material des Heerdes und verschiedene Unkosten 1 Sch. 7 D. für den Fodder cupellirten Bleies, oder für 4 Fodder . . . | 0 | 6 | 4 | | | |
| Verlust an Blei $^1/_{14}$ des cupellirten Bleies, oder 6 Centn., den Fodder Blei zu 25 Pf. Sterl. gerechnet, giebt . . . . . | 7 | 3 | 0 | | | |
| Summe | 8 | 12 | 0 | 8 | 12 | 0 |
| Hauptsumme der Unkosten für die Behandlung nach dem neuen Verfahren . . . | | | | 17 | 13 | 0. |

Die Behandlung der 540 Centn. 49 Pf. silberhaltigen Bleies nach dem alten Verfahren, das heisst vermittelst der directen Cupellirung hätte folgende Kosten verursacht:

| Directe Cupellirung. | Pf. St. | Sch. | D. |
|---|---|---|---|
| Handarbeit, Brennmaterial und Geldanlage für den Heerd, auf den Fodder Blei zu cupelliren, 7 Sch. 7 D. gerechnet, so wie der genauere Nachweis oben gegeben worden ist, oder für 540 Centner Blei | 9 | 9 | 7 |
| Verlust an Blei, $\frac{1}{14}$ des Bleies zu cupelliren, oder 38 Centn., zu 25 Pf. St. den Fodder gerechnet, giebt . . . . . . . . . . | 45 | 7 | 0 |
| Hauptsumme der Unkosten bei der Behandlung nach dem alten Verfahren | 54 | 16 | 7. |

Um die Resultate der beiden Verfahrungsarten zu vergleichen, ist es angemessen, zu bemerken, dass jeder derselben in dem armen Blei und in der kleinen Menge reichen Bleies, die immer ein Nebenproduct der Operation ist*), fast die nämliche Menge Silber lasse. Wenn man also 114 Unzen Silber als das gemeinschaftliche Product der beiden Operationen annimmt, so muss man, um die oben einzeln angeführten Kosten zu decken, rechnen:

| 1) Bei dem neuen Verfahren. | Pf. St. | Sch. | D. |
|---|---|---|---|
| 114 Unz. Silber, zu 5 Sch. $4\frac{3}{8}$ D. die Unze. | 30 | 10 | 9 |
| Ueberschuss des den 78 Centn. erhaltenes Blei durch die Cupellirung gegebenen Werthes zu 10 Schill. 6 D. auf den Fodder . . . | 1 | 19 | |
| Hauptsumme | 32 | 9 | 9. |

*) Bei dem Abtreibungsverfahren durch Krystallisation ist das reiche Blei der schwache Rückstand, den man nicht allein behandeln kann, und den man aufbewahrt, um ihn den reichen Bleisorten bei einer andern Reihe von Operationen beizumischen (Siehe oben).

Bei dem alten Verfahren entsteht das reiche Blei aus der Reduction der letzten Glätten, die sich auf dem Silberkuchen gebildet haben, und die man daher reiche Glätten nennt. Das Schmelzen des Theiles der Rückstände des Heerdes, welche den Silberkuchen tragen, giebt gleichfalls reiches Blei, das man immer für die folgenden Cupellirungen aufbewahrt.

Bei dem Verfahren des Herrn Pattinson erhält man ausser den reichen rückständigen Blei der Krystallisation noch eine sehr gering Menge durch das Abtreiben der kleinen Menge reichen Bleies, das man der Cupellirung unterwirft.

| 2) Bei dem alten Verfahren. | Pf. St. | Sch. | D. |
|---|---|---|---|
| 114 Unz. Silber, zu 5 Sch. $4\frac{3}{8}$ D. die Unze | 30 | 10 | 9 |
| Ueberschuss des Werthes, des durch die Cupellirung der 23 Foddern 19 Ctrn., welche $\frac{13}{14}$ von dem der Cupellirung unterworfenen silberhaltigen Bleie bilden, gegebenen Werthes, zu 10 Sch. 6 D. den Fodder . . . . . . . . | 12 | 11 | |
| Hauptsumme | 43 | 1 | 9. |

Die Behandlung der 540 Cntr. 49 Pfd. silberhaltigen Bleies, die auf den Fodder 5 Unzen Silber halten, oder 0,00015 Silber, erzeugt unter den Umständen, worin sich die Hütte zu Newcastle befindet, folgende Resultate:

| | | Pf. St. | Sch. | D. |
|---|---|---|---|---|
| Neues Verfahren. | Bruttoertrag . . . . . . . . . | 32 | 9 | 9 |
| | Kosten . . . . . . . . . . . . . | 17 | 13 | 0 |
| | Gewinn . . . | 14 | 16 | 9 |
| Altes Verfahren. | Bruttoertrag . . . . . . . . . | 43 | 1 | 9 |
| | Kosten . . . . . . . . . . . . . | 54 | 16 | 7 |
| | Verlust . . . | 11 | 14 | 10. |

Unter den nämlichen Umständen also, unter denen die Anwendung von Herrn Pattinson's Verfahren einen Gewinn gegeben hat, der sich auf 80 p. C. der Bruttounkosten der metallurgischen Behandlung beläuft, gab das alte Verfahren der Cupellirung einen Verlust, der 23 p. C. der auf diese Operation zu verwendenden Kosten gleich kommt. Die Vergleichung würde für das neue Verfahren noch günstiger ausfallen, wenn in einer Localität gearbeitet würde, wo das Glättblei nicht einen das gewöhnliche Blei übersteigenden Werth hätte. In diesem Falle würde die ökonomische Vorzüglichkeit des einen Verfahrens vor dem andern blos im umgekehrten Verhältnisse der Unkosten bestehen, welche jedes Verfahren verursacht. Die Vorzüglichkeit von Herrn Pattinson's Verfahren würde alsdann durch das Verhältniss $54\frac{1}{2} : 17\frac{1}{2}$, oder 1000 : 325 ausgedrückt.

Wenn man die Steigerung des Werthes recht berücksich-

tigte, welche vermöge einer ganz localen Ausnahme die Cupellirung bei dem metallischen Blei bewirkt, so sieht man, dass unter den oben angeführten Umständen die Behandlung des silberhaltigen Bleies folgende Kosten verursacht:

Auf einen Fodder silberhaltiges Blei

| | Pf. St. | Sch. | D. |
|---|---|---|---|
| Neues Verfahren . . . . . . . . . | 0 | 13 | 7 |
| Altes Verfahren . . . . . . . . . | 2 | 2 | 2 |

Oder auf 1000 Kilogramme silberhaltiges Blei

| | |
|---|---|
| Neues Verfahren . . . . . . . . . | 16, 25 Fr. |
| Altes Verfahren . . . . . . . . . | 49, 85 - |

Wird übrigens zugegeben, dass die Behandlung des silberhaltigen Bleies in ökonomischer Hinsicht möglich sei, wenn der Gewinn gleich ist dem zehnten Theile der Bruttokosten, welche die Behandlung verursacht, so kann man vermittelst der vorhergehenden Angaben leicht berechnen, dass es hinreichend sei, wenn das silberhaltige Blei folgenden Gehalt an Silber habe:

Bei dem neuen Verfahren ... 3 Unz. auf den Fodder, macht 0,000078

Bei dem alten Verfahren ... $8\frac{4}{10}$ U. auf den Fodder, macht 0,000218.

Herr John Taylor bedient sich des Verfahrens des Herrn Pattinson mit gutem Erfolge in den Hütten zu Bagill Hall, nahe bei Holywell in Flintshire. In dieser Localität ist die Handarbeit nicht ganz so theuer wie zu Newcastle, dagegen kostet aber die Tonne Steinkohlen statt 4 Schillinge 6 Schillinge. Eine sehr klare Vorstellung von den Vortheilen des Verfahrens des Herrn Pattinson's in dieser Localität kann man sich dadurch verschaffen, dass man folgende Bedingungen eines Handels in Betracht zieht, der täglich zwischen den Eigenthümern von Bagill Hall und den Bleifabricanten der Nachbarschaft geschlossen wird. Diese bringen Blöcke Blei, die auf die Tonne von 20 Centnern blos 6 Unzen Silber halten, zu der Hütte, und erhalten dafür eben soviel entsilbertes Blei, und ausserdem noch 7 Sch. 6 D. auf die Tonne Blei. Wenn man bei diesen Bedingungen den Gehalt des armen Bleies unter einer Unze annimmt, und den des reichen zu 80 Unzen, so kann man sich einen Gewinn von 10 Sch. auf die Tonne verschaffen. Die Behandlung einer Legirung, die $6\frac{3}{10}$ Unzen Silber auf den Fodder von 21 Centnern enthält, bewirkt also einen reinen

Gewinn von 18 Sch. 4 D. Diese Resultate auf französische Maase gebracht, bezeichnen einen Gewinn von 21, 75 Fr. auf 1000 Kil. silberhaltiges Blei, das 0,00016 Silber hält.

Kurz das Abtreiben durch Krystallisation bringt die Kosten der Scheidung des Bleies und Silbers auf 3:1, und gestattet, dieses letztere Metall selbst aus einem Bleie mit Vortheil auszuziehen, das nur ungefähr 3 Unzen oder 0,078 K. auf die Tonne von 1000 Kilogrammen enthält. Dieser genaue Ausdruck zur Bezeichnung der Vorzüglichkeit der neuen Verfahrungsart vor der alten, passt zwar nur für den besondern Fall, ich vorher angegeben habe. Diese Vorzüglichkeit spricht sich so deutlich aus, dass man zu glauben berechtigt ist, sie werde auch unter allen den Umständen Statt haben, unter denen die verschiedenen Hütten des Continentes, worin die Cupellirung betrieben wird, sich befinden. Indessen sage ich es nochmals, dass es wahrscheinlich in den meisten dieser Hütten nothwendig sein wird, bedeutende Modificationen mit dem Verfahren, wie es eben beschrieben worden ist, vorzunehmen, und diese Nothwendigkeit entspringt vornehmlich aus dem ungeheuren Unterschiede, der in dem Silbergehalte des Werkbleies besteht, das man in England, vornehmlich seit der Entdeckung des Herrn Pattinson, abtreibt, und denjenigen Bleisorten, die man heut zu Tage in den Hütten Frankreichs und Deutschlands bearbeitet.

Soweit ich darüber urtheilen kann, nach den Beobachtungen, die ich in mehreren Gebirgsgegenden Europa's zu sammeln Gelegenheit hatte, werden in Frankreich die silberhaltigsten Bleierze zu Tage gefördert. Man bearbeitet daselbst eigentlich heut zu Tage keine Bleierze in dem wahren Sinne des Wortes mehr, sondern vielmehr eigentliche Silbererze, weil in den drei Hütten, worin man diese zwei Metalle gleichzeitig darstellt, der Silberwerth weit beträchtlicher ist, als der der Bleiproducte. Diese Folgerung geht aus beifolgender Tabelle hervor, worin ich in dieser Beziehung die vornehmsten Umstände kürzlich zusammengefasst habe, die bei der Ausziehung des Bleies und Silbers in den französischen Hütten während des Jahres 1835 vorkamen *).

*) Diese Nachrichten sind aus Documenten ausgezogen, welche von den Herren Bergingenieurs über den Mineralreichthum jedes Departements jährlich gesammelt werden.

*Relativer Werth des Bleies und Silbers, die im Jahre 1835 in den französischen Hütten dargestellt wurden.*

| Angabe der Hütten. | Silbergehalt des Werkbl. | Werth d. erhalt. Silbers. | Werth d. Bleies u. der Glätte | Gesammtwerth der Producte. | Bemerkungen. |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Fr. | Fr. | Fr. | 1) Zu Poullaouen wird das Werkblei durch ein besonderes Silbererz angereichert, das man während der Schmelzung des Bleierzes zusetzt. — Eine gewisse Menge Silber wird zu Huelgoat durch Amalgamirung eines Theiles dieses ersten Erzes erzeugt. |
| Viallas u. Villefort. (Lozère.) | 0,0053 | 69300 | 36900 | 106200 | |
| Poullaouen und Huelgoat. (Finistère.) (1). | 0,0029 | 276649 | 236706 | 513355 | |
| Pontgibaud. (Puy-de-Dôme.) | 0,0026 | 84380 | 36000 | 70880 | |
| Hauptsummen | | 280829 | 309605 | 690435 | |

Nimmt man auf den Silbergehalt der Producte Rücksicht, so zerfallen die Bleihütten, die heut zu Tage in Europa in Thätigkeit sind, in zwei ganz von einander abgesonderte Classen. Erstlich die, welche durch Bleiglanzlager von leichtem und ökonomischem Betriebe unterhalten werden und wo das Blei, unabhängig von dem oft unbedeutenden Werthe der kleinen darin enthaltenen Menge Silber, mit Vortheil dargestellt werden kann. Zweitens diejenigen, wo die Hauptvortheile des Betriebes auf der Ausziehung des in bedeutendem Verhältnisse in den Erzen enthaltenen Silbers beruhen. Es finden bedeutende Unterschiede hinsichtlich des Silbergehaltes der in diesen beiden Classen von Hütten erhaltenen Bleisorten Statt. Es bieten sich aber auch ausserdem beträchtliche Verschiedenheiten hinsichtlich des Gehaltes der silberhaltigen Bleisorten dar, die in einem und demselben Districte dargestellt werden, ja selbst bei den verschiedenen Operationen einer einzigen Hütte. Diess beweist die folgende Tabelle, die noch ausserdem in gewisser Hinsicht die Vortheile im voraus vermuthen lässt, welche die Einführung des neuen Verfahrens in den unten erwähnten Localitäten haben würde. Ich habe selbst die Data dazu in den Hütten, von denen die Rede ist, gesammelt, und ich habe darin die Nachrichten aufgenommen, die ich den Hütten Frank-

reichs bereits dargeboten habe, um zu zeigen, welchen hohen Rang unter Europa's Producten die in diesen Hütten dargestellten Bleisorten einnehmen.

| Namen der Hütte. | Provinzen, wo sie sich befinden. | Jahr, a. d. sich diese Nachricht. beziehen. | Darstellungsart und Ursprung des in jeder Hütte erhaltenen Bleies. | Gehalt an Silber. |
|---|---|---|---|---|
| Commeren (?). | Bleiberg. (Grossherzogthum Niederrhein. | 1827. | Schmelzung im Halbhohofen, eines eigenthümlichen Bleiglanzes (Knoten.) | 0,00004 |
| Plage d'Adra. | Sierra de Gador. (Spanien.) | 1833. | Schmelzung, der Bleiglanze von Loma del' Suanno im engl. Flammofen, nach der in Flintshire üblichen Methode. | 0,00005 |
| Alqueria. | ebendaselbst. | 1833. | Schmelzung des Grubenkleins, das durch das Verfahren des Herrn Terraillon geröstet wird im Krummofen. | 0,00008 |
| Dalias. | ebendaselbst. | 1833. | Schmelzung eines Bleiglanzes, der aus einer der Gruben von Loma del' Vicario kommt mit krautartigen Brennmaterialien im spanischen Flammofen. | 0,00012 |
| Newcastle. | Northumberland. | 1836. | In diese Hütte kommt vieles Blei von verschiedenen Orten, um nach Hrn. Pattinson's Verfahren geschmolzen zu werden. | 0,00013 |
| Bagill Hall. | Flintshire (im Norden von Wallis. | 1836. | Schmelzung des Bleiglanzes von Flintshire in einem Flammofen nach dem Verfahren des Landes. | 0,00016 |
| Rookhope Mill. | Weardale (Northumberland.) | 1836. | Fiel an der Grenze von Cumberland und Northumberland zubereitetes Blei, in einem schottischen Ofen; das einzige Blei, welches vor der Entdekkung des Herrn Pattinson auf Silber behandelt wurde. | 0,00026 |

| nen er' ;en. | Provinzen, wo sie sich befinden. | Jahr, a. d. sich diese Nachricht. beziehen. | Darstellungsart und Ursprung des in jeder Hütte erhaltenen Bleies. | Gehalt an Silber. |
|---|---|---|---|---|
| au- rien ger tte. | Ockerthal. (Unterharz.) | 1828. | Schmelzung des gerösteten Bleiglanzes des Rammelsberges in einem Halbhohofen. | 0,00081 |
| rzog ius- tte. | westlicher Harz. | 1828. | Alles im Jahre 1828 cupellirte und aus den Erzen des Rammelsberges dargstllt. Werkblei wurde wie der Bleiglanz von Fraumarien behandelt. | 0,00090 |
| 'au iien- tte. | Ebend. | 1828. | (Ebendasselbe.) | 0,00093 |
| ;ten- al. | Ebend. | 1828. | Alles im Jahre 1828 cupellirte und von der Reduction herkommende Blei durch Reduction der Bleiglanzschliche mittelst Gusseisen im Halbhohofen erhalten. | 0,00105 |
| an- :n-, arr- :r- tte. | Ebend. | 1829. | Reduction des Bleiglanzes im Hohofen, vermittelst Gusseisens. | 0,00136 |
| ;au. | Grossherz. Niederrhein. | 1829. | Schmelzung des Bleiglanzes von Angsbach, der mit Goldschmiedeasche vermischt war, im Flammofen, nach dem im Jahre 1829 üblichen Verfahren. | 0,00142 |
| ten- al. | westlicher Harz. | | | |
| ctor ied- hs- .tte. | östlicher Harz. | 1829. | Blei, das bei der Saigerung des silberhaltigen Kupfers erhalten wurde. | 0,00156 |
| | | 1829. | Reduction des Bleiglanzes im Hohofen, vermittelst Gusseisens. | 0,00156 |

| Namen der Hütten. | Provinzen, wo sie sich befinden. | Jahr, a. d. sich diese Nachricht. beziehen. | Darstellungsart und Ursprung des in jeder Hütte erhaltenen Bleies. | Gehal an Silber |
|---|---|---|---|---|
| Andre-asberg. | Harz. | 1828. | Das im Jahre 1828 cupellirte Blei, welches aus den gesammten sehr complicirten Operationen gewonnen wurde, die in dieser Hütte angewendet werden. | 0,001 |
| Victor Friedrichs-Hütte. | östlicher Harz. | 1829. | Schmelzung des zweiten gerösteten Bleisteins im Krummofen. | 0,001 |
| Hettstädter Saiger-Hütte. | Mansfeld. | 1829. | Saigerung des silberhaltigen Kupfers, das in der Hütte von Leimbach fällt. | 0,001 |
| Victor Friedrichs-Hütte. | westlicher Harz. | 1829. | Schmelzung des vierten gerösteten Bleisteins im Krummofen. | 0,001 |
| Ebend. | Ebend. | 1829. | Schmelzung des sechsten gerösteten Bleisteins im Krummofen. | 0,002 |
| Pontgibaud. | Puy-de-Dôme. | 1835. | Schmelzung des gerösteten Bleiglanzes im Krummofen. | 0,002 |
| Poullaouen. | Finistère. | 1835. | Schmelzung der Erze im Flammofen, nach den Verfahrungsarten von Savoyen und der Dauphiné. — Schmelzung des Bleisteines, der Schlacken und der rothen Erdarten im Krummofen. | 0,002 |
| Viallas und Villefort. | Lozère. | 1835. | Schmelzung des gerösteten Bleiglanzes im Krummofen. | 0,005 |
| Andreasberg. | Harz. | 1829. | Ausserordentlich reiche Schmelzarbeit ausgehaltener Silbererze, im Jahre 1829 versuchsweise angestellt. | 0,032 |

Die Ergebnisse in der spanischen Hütte beziehen sich auf esondere Proben, die ich selbst in diesen Hütten gesammelt abe, und haben bei weitem nicht denselben Werth, wie die ndern Angaben, welche sich im Allgemeinen auf das ganze Blei erstrecken, das eine lange Zeit hindurch in der nämlichen Hütte bearbeitet worden war. Dessen ungeachtet machen sie lie Annahme sehr wahrscheinlich, das mehrere Sorten des in so grosser Menge von den Küsten Granada's ausgeführten Bleies len Silbergehalt erreichen, bei dem das neue Abtreibeverfahren nit Vortheil angewendet werden kann. Die Kenntniss dieser Entdeckung scheint also nicht unwichtig zu sein für eine Gegend, von wo man jährlich zu der Zeit, wo ich dieselbe beuchte, die ungeheure Menge von 50,000,000 Kilogrammen Blei förderte.

In England bringt in diesem Augenblicke das neue Verahren sehr vortheilhafte Resultate hervor, nimmt man vornehmlich uf die Massen Rücksicht, auf welche dasselbe angewendet verden kann. Im Iahre 1828 war die Menge des jährlich aus len Bergwerken der britannischen Inseln geförderten Bleies ach und nach auf 47,000 Tonnen gestiegen*). Im Jahre 1832 lurch die Concurrenz der Bergwerke von Sierra de Gador fast

*) Die sich auf die Production des Bleies und Silbers in England eziehenden Nachrichten sind aus Bemerkungen entnommen, die ich m vorigen August zu Bristol während einer Vorlesung sammelte, lie Herr John Taylor vor der Section des statistischen Vereins von Grossbritannien hielt. Herr J. Taylor ist in dieser Hinsicht ler am besten unterrichtete Mann in England, und auch am meisten geneigt, dem Publicum mit Liberalität die Resultate seiner Unteruchungen mitzutheilen. Er schlägt die Bleiproduction in den verchiedenen Districten der britannischen Bergwerke im Jahre 1828 olgendermaassen an:

| | | |
|---|---|---|
| Cumberland und angrenzende Gegenden von Northumberland und Durham | 22,000 | Ton. |
| Wallis, vornehmlich Flintshire | 12,000 | - |
| Yorkshire | 4700 | - |
| Derbyshire | 3000 | - |
| Cornwall und Devonshire | 2000 | - |
| Shropshire | 1800 | - |
| Schottland | 1000 | - |
| Irland und die Insel Man | 500 | - |
| Hauptsumme | 47,000 | - |

bis auf die Hälfte beschränkt, fing die englische Production im Jahre 1833 wieder zu steigen an. Im letzten Jahre betrug die Bleiproduction, die damals im vollen Vorschreiten begriffen war, 35,000 Tonnen, wovon blos die Hälfte, welche einen mittlern Silbergehalt von 8½ Unzen Silber auf die Tonne hatte, einer directen Cupellirung unterworfen wurde und 14,000 Unzen oder 3962 Kilogramme Silber gab *). Im Jahre 1837 wird die Bleiproduction wahrscheinlich bis auf 40,000 Tonnen steigen. Es wird das neue Verfahren, welches alsdann ohne Zweifel allgemein angenommen sein wird, die Folge haben, dass nicht allein die Abtreibekosten von 20,000 Tonnen Blei, das über 8 Unzen Silber hält, beträchtlich vermindert werden, sondern dass es auch noch die Ausziehung von 4 oder 6 Unzen Silber gestattet, die man im Durchschnitte in dem grössern Theile der 20,000 andern Tonnen annehmen kann, worin ohne dasselbe dieses kostbare Metall ohne Werth zurückbleiben würde.

Auf dem Continente und besonders in Frankreich scheint mir die Einführung des Abtreibens durch Krystallisation noch grössere Vortheile darbieten zu müssen, zum wenigsten wenn man die ganze Menge in Bezug auf die Wichtigkeit der jezzigen Industrie betrachtet. Wenn der in Frankreich gewonnene Bleiglanz ein weit reicheres Blei giebt, als das, welches man in den meisten andern Bergwerken Europa's darstellt, so ist diess nicht darum, weil Frankreich sich in Umständen befindet, die von denen anderer Länder ganz verschieden sind. Der jetzige Zustand der Dinge rührt einzig und allein davon her, dass bis jetzt, aus Mangel an Vorgängern und angemessenen Ueberlieferungen, viele Lagerstätten nicht bebaut worden sind, die sich unter den gewöhnlichen Umständen befinden und die

*) Die Silberproduction auf den britannischen Inseln im Jahre 1835 kann folgendermaassen geschätzt werden:

| | Unzen. | Kilogr. |
|---|---|---|
| Das aus 1,500 Tonnen silberhaltigen Bleies, welches im Durchschnitte 8½ Unzen Silber auf die Tonne enthält, ausgezogene Silber . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 140,000 = | 3962 |
| Das aus den in Cornwall gebauten eigentlichen Silbererzen ausgezogene Silber . . | 36,000 = | 1016 |
| | 176,000 = | 4981. |

sehr gewinnreich werden könnten. Aber unglücklicher Weise ist nichts schwieriger, als einen Zweig der Industrie in einer Gegend zu begründen, wo er bisher nicht bestanden hat. Der Eigenthümer des letzten Betriebes, welcher in Frankreich unternommen wurde, musste eine unermüdliche Beharrlichkeit und eine unaufhörliche Thätigkeit entwickeln, welche bei unsern industriellen Bestrebungen noch zu selten gefunden wird, um endlich auf eine sichere Weise diesen Zweig der Industrie in den Gebirgen von Auvergne, die doch so reich an Erzen sind, zu begründen. Ohne diese Beharrlichkeit, wofür das Land ihm Dank wissen sollte, wären Versuche dieser Art auf lange Zeit in einer Gegend in Misscredit gekommen, welche vielleicht bestimmt ist, der Harz Frankreichs zu werden. Die schwache Entwickelung eines Industriezweiges in einem bestimmten Zeitpuncte ist noch aus andern Ursachen, die leicht zu würdigen sind, ein Hinderniss zu einem grössern Fortschreiten. Wenn ein Industriezweig sich über ein ganzes Land verbreitet hat und ein wichtiger Nahrungszweig für seine Bewohner geworden ist, so kann derselbe nicht plötzlich durch einen grossen Unglücksfall, oder durch die schnelle Entwickelung ebendesselben im Auslande vernichtet werden. Der Erfindungsgeist, durch ein mächtiges Interesse angeregt, bietet bald Massregeln, um ihn zu erhalten, dar. Viele Fabricanten können leiden oder zu arbeiten aufhören, aber es bleibt doch immer ein Mittelpunct der Thätigkeit, in dem sich die industriellen Ueberlieferungen erhalten, und von dem der Impuls ausgeht, der den vorigen Zustand der Dinge wieder herstellt, wenn die Krisis vorüber ist. Ein Beispiel für diese Behauptung bot der Betrieb der Bleigruben in England während der Handelskrisis von 1828 bis 1833 dar. Die Geschichte der Eisenindustrie in Frankreich bietet ein andres auffallendes Beispiel dafür dar. Als im Jahre 1815 die alten Handelsverhältnisse in Europa wieder hergestellt worden waren, fand sich, dass die Eisenfabrication in England vor der französischen eine Ueberlegenheit erlangt hatte, die alle Concurrenz unmöglich machte. Die französische Industrie wäre ohne die dringenden Maassregeln, die seit dieser Zeit ergriffen wurden, vernichtet worden, und sie wären gewiss nicht genommen worden, wenn sie sich nicht auf eine beträchtliche Menge von Hütten erstreckt hätten, die mit dem

Fortschreiten unsers Ackerbaues innig verbunden sind. Frankreich wäre jetzt eines Industriezweiges beraubt, der jährlich 120 Millionen Franken Ertrag giebt, und es hätte kein Mittel gehabt, sich von den Wirkungen einer commerciellen Umwälzung zu bewahren, in Folge deren es im Jahre 1836 das ausländische Eisen theurer hätte bezahlen müssen, als das, welches ihm seine eigenen Hütten lieferten.

Unglücklicher Weise ist Frankreich nicht so glücklich hinsichtlich der Bleifabrication gewesen, die niemals eine mit der des Eisens zu vergleichende Wichtigkeit gehabt zu haben scheint. Mehrere, sonst sehr ergiebige Baue sind aus ganz andern Ursachen, als wegen Erschöpfung der Lagerstätten aufgegeben und seitdem nicht wieder betrieben worden. Das ausserordentliche Sinken im Jahre 1825 und in den folgenden Jahren hat alle Baue vernichtet, welche die vorhergehenden Krisen überstanden hatten, die aber nicht ihren vornehmsten Gewinn aus dem Silber zogen. Wenn die französische Bleiindustrie nicht ganz von dem französischen Boden während dieses unglücklichen Zeitraumes verschwunden ist, so hat man diess dem Talente und der Beharrlichkeit der Dirigenten und Eigenthümer der Hütten, die fortbestanden haben, zu danken.

Jetzt sind die Umstände wieder eben so günstig geworden, als sie es jemals waren. Das Blei ist fast wieder auf seinen ehemaligen Preis gestiegen, und es ist wahrscheinlich, dass die spanischen Fabricanten, durch ein übermässiges Fallen gewarnt, wovon sie selbst das Opfer wurden, sich verstehen werden, wie diess seit drei Jahren der Fall ist, um für die Zukunft dem Sinken des Preises vorzubeugen*). Es ist also jetzt Zeit, dass die französischen Capitalisten, die sich von dem Geiste der Nachfolge und Beharrlichkeit beseelt fühlen, ohne welchen man den Bergbau nicht mit Glück betreiben kann, ihre Aufmerksamkeit auf den Anbau unserer Bleilager richten. Man

*) Dieses Sinken des Preises würde nur in dem Falle eintreten, dass die englischen Fabricanten bei den jetzigen günstigen Preisen sich von Neuem auf den Märkten zu zeigen versuchen würden, die seit 1832 die spanischen Fabricanten an sich gerissen haben. Wahrscheinlich wird dieser Fehler nicht begangen werden. Denn da die Spanier in diesem Zweige den Engländern überlegen sind, so würde das Sinken des Preises zuletzt für die englischen Fabricationen verderblich werden.

darf hoffen, dass die Bergwerksbehörde bald im Stande sein wird, der öffentlichen Aufmerksamkeit viele verlassene oder noch unberührte Lagerungen dieses Metalles zu bezeichnen, in sofern sie nämlich einigen Anschein von Erfolg darbieten, der zum wenigsten eine ernstliche Untersuchung verdient. Die Entdeckung Herrn Pattinson's hat für Unternehmungen dieser Art die Hoffnung eines glücklichen Erfolges noch erhöht, und ich glaubte, dass bei einem Umstande, wie dieser ist, die Beschreibung des in England verbreiteten Verfahrens der französischen Industrie etwas mehr, als ein rein wissenschaftliches Interesse gewähren würde.

Endlich wird die Möglichkeit, Blei, welches blos 0,00008 Silber enthält, mit Vortheil auf Silber zu behandeln, ohne Zweife Anlass zu nützlichen Speculationen mit vielen Bleisorten geben, die heut zu Tage im Handel circuliren*) und aus denen man durch das Verfahren der Cupellirung das Silber ausziehen könnte. Aus demselben Grunde, scheint mir auch zum Beispiel der hohe Silbergehalt einiger Bleisorten Spaniens die Aufmerksamkeit der französischen Kaufleute zu verdienen, welche an den Küsten von Motril, Almeria, Roquetas und Adra den Bleihandel treiben.

---

## II.

## *Ueber das Versilbern des Messings,*

von

J. C. Dernen, in Bonn.

Durch die vielen verschiedenen Vorschriften, welche über das Versilbern des Messings gegeben worden sind, wurde ich veranlasst, folgende Versuche über diesen Gegenstand in der Absicht anzustellen, um zu erfahren, welche von den vielen, in den so manigfaltigen Vorschriften, angegebenen Stoffen, wesentlich sind, und jene kennen zu lernen, welche als unwesentlich, wohl aus den so sehr zusammengesetzten Vorschriften entfernt werden könnten.

*) Neuerlich angestellte Versuche haben bewiesen, dass jetzt in der Niederlage zu Paris spanische Bleisorten sich befinden, die 0,00040 Silber halten.

Um nun eine möglichst vollständige Uebersicht aller, bis jetzt beim Versilbern angewandten Stoffe zu bekommen, suchte ich alle Vorschriften über diesen Gegenstand zu sammeln, und vergleichend zusammen zu stellen. Die Mittheilung aller dieser Vorschriften würde hier zu viel Raum einnehmen, da ich deren bis jetzt 26 sammelte, und da dieselben auch grössten Theils nur der Quantität der einzelnen Bestandtheile nach verschieden sind. Ich stelle Letztere nach den beiden am häufigsten angewandten Arten des Versilberns, nämlich der kalten und warmen Versilberung, so zusammen, dass ich alle Stoffe, welche ich in den verschiedenen Vorschriften fand, als zu einer Vorschrift gehörend, unter einander schreibe.

In den Vorschriften zur warmen Versilberung fand ich folgende Bestandtheile.

| | |
|---|---|
| Chlorsilber | oder nach Andern durch Kupfer reducirtes Silber. |
| Salmiak,<br>Kochsalz,<br>Glasgalle, | Diese Ingredienzien fanden sich in allen Vorschriften. |
| Weinstein,<br>Aetz-Sublimat,<br>Zinkvitriol, | kamen nur in einzelnen Recepten vor. |

Als Bestandtheile der kalten Versilberung fand ich:

| | |
|---|---|
| Chlorsilber, | oder Silberoxyd, oder reducirtes Silber, oder salpetersaure Silberauflösung. |
| Kochsalz,<br>Weinstein, | kamen in allen Recepten vor. |
| Alaun,<br>Kreide,<br>Sublimat,<br>Quecksilber, | fanden sich einzeln nur in einigen Vorschriften. |

Da vielleicht Manchem, das Verfahren beim Versilbern unbekannt sein könnte, so erlaube ich mir das technische beim Versilbern hier kurz mitzutheilen:

Die Bestandtheile der Versilberung werden aufs feinste gerieben, und unter einander gemischt, dann mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt.

Die zu versilbernden Arbeiten werden geglüht, dann in mit Wasser verdünnte Schwefelsäure gelegt, bis sich das durchs Glühen gebildete Oxyd aufgelöst hat, dann in Wasser abgespühlt, und mit der Kratzbürste recht sauber gereinigt. Hierauf werden die warm zu versilbernden Gegenstände zuerst mit den Versilberungs-Ingredienzien angerieben, dann auf ein Holzkohlenfeuer gelegt, und bis zum schwachen Rothglühen erhitzt, jetzt vom Feuer genommen und in Wasser abgelöscht, nun werden sie mit der Kratzbürste und gestossenem Weinstein rein gemacht. Nach diesem zum 2ten Male mit der warmen Versilberung angerieben, dann aber nur so lange erhitzt, bis sie nicht mehr rauchen, worauf sie dann wieder wie oben gereinigt werden.

Durch das warme Versilbern allein erhalten die Arbeiten selten eine recht hübsche Weisse, weshalb sie gewöhnlich noch kalt versilbert werden. Dieses geschieht dann, indem der Brei der Ingredienzen zur kalten Versilberung noch auf die warm versilberten Arbeiten gerieben wird, diese aber nicht erwärmt, sondern blos in Wasser abgespühlt und mit gestossenem Weinstein oder Cremor tartari abgebürstet werden. Auch wird die kalte Versilberung wohl zuweilen allein für sich, ohne vorher die warme angewandt zu haben, gebraucht, jedoch ist diese Versilberung nicht von langer Dauer.

Ausser diesen beiden Versilberungsarten giebt es noch zwei andere, welche sich der warmen Versilberung anschliessen, nämlich die *Sied-* und *Schmelz-Versilberung.* Die erstere unterscheidet sich von der warmen Versilberung blos dadurch, dass das Messing in der mit vielem Wasser versetzten Vesilberungsmasse gekocht wird.

Bei der Schmelz-Versilberung wird reducirtes Silber mit Borax und Salmiak auf das Messing geschmolzen.

Bevor ich zu den folgenden Versuchen schritt, suchte ich zuerst die am häufigsten und fast in allen Recepten vorkommenden Bestandtheile auf, und betrachtete diese als hauptsächlich nothwendige, welche sich auch durch die nachstehenden Versuche als solche herausstellen werden. Diese waren ausser Silber in veschiedenen Zuständen, Salmiak, Salz und Weinstein.

Dann versuchte ich, ob sich das Silber für sich allein auf Messing befestigen lasse, folgendermaassen:

Versuch 1. Mit frisch gefälltem Chlorsilber, welches gut ausgewaschen war, wurde eine Messingplatte angerieben, diese nahm nur nach langem Reiben eine kaum merkliche Weisse an, welches wahrscheinlich noch durch den Schweiss der Finger veranlasst wurde.

Versuch 2. Eine Messingplatte wurde stellenweise, mit feuchtem Chlorsilber bedeckt, und dann bis zur Siedhitze des Wassers erwärmt; das Chlorsilber wurde hier durch das Messing zersetzt, und das Messing an den Stellen, welche mit Chlorsilber bedeckt waren, eingefressen, wurde aber nicht versilbert.

Versuch 3. Dasselbe erfolgte auch ohne Einwärmung, wenn Chlorsilber in feuchtem Zustande, mehrere Stunden mit Messing in Berührung war.

Versuch 4. Chlorsilber wurde in einer Porcellan-Schale mit Wasser übergossen, und dieses zum Sieden gebracht, eine hinein gesteckte Messingplatte reducirte das Chlorsilber langsam, indem sie sich grünlich-gelb färbte, aber nur äusserst schwach versilbert wurde.

Versuch 5. Eine Platte von rothem Kupfer den vorstehenden Versuchen unterworfen, zersetzte das Chlorsilber nicht.

Da sich aus diesen Versuchen ersehen lässt, dass das Chlorsilber zwar von Messing zersetzt wird, das Silber aber nicht auf demselben haften bleibt, so fragt es sich weiter, welcher von den übrigen genannten Stoffen die Verbindung des reducirten Silbers mit dem Messing bewirke? Zuerst prüfte ich das Chlornatrium und den Salmiak.

Versuch 6. Messing- und Kupferplatten wurden mit Chlorsilber, welches mit einer schwachen Kochsalzauflösung befeuchtet war, angerieben. Augenblicklich zeigten sich beide versilbert, jedoch war die Messingplatte viel schöner weiss, als die Kupferplatte.

Versuch 7. Wurde statt des Kochsalzes Salmiak genommen, so war der Erfolg derselbe, nur das Silber haftete viel stärker auf dem Messing, als beim Kochsalze; die Metallplatten liefen aber mit einer gelblichgrünen Farbe an, welche durch Reiben mit Cremor tartari leicht abgerieben wurde, so dass hierdurch die Versilberung sich viel schöner weiss zeigte.

Versuch 8. Chlorsilber, welches mit einer schwachen Lösung von Kochsalz übergossen und bis zum Sieden erwärmt war, wurde sehr schnell von Messing zersetzt, das Messing zeigte sich hierdurch nur schwach versilbert.

Durch diese letzteren Versuche wurde ich auf die Vermuthung geführt, ob nicht das Chlorsilber in Kochsalz oder Salmiak aufgelöst sein müsse, um als fester Silberüberzug auf Messing niedergeschlagen werden zu können.

Versuch 9. Zu diesem Zwecke löste ich Chlorsilber in einer concentrirten Kochsalzlösung auf, und befeuchtete mit der Lösung eine Messingplatte stellenweise. Die befeuchteten Stellen wurden schnell versilbert, und ebenso verhielt sich eine Kupferplatte, jedoch haftete hier ebenfalls das Silber nicht so fest auf diesem, wie auf Messing.

Versuch 10. Statt der Kochsalzlösung wurde nun eine Salmiaklösung, in der sich bedeutend mehr Chlorsilber auflöset, angewandt, die Versilberung wurde auf diese Weise viel fester; die versilberten Platten bedeckten sich ebenso wie in Vers. 7 mit einer gelblich-grünen Farbe, welche sich leicht mit Cremor tartari abreiben liess.

Versuch 11. Hierauf wurde Messing in einer Auflösung von Chlorsilber in Salmiak einige Zeit bei Siedhitze erhalten. Die Reduction des Chlorsilbers trat hier vollständig ein, und das Messing wurde mit einer so starken Silberschicht bedeckt, dass nicht sämmtliches Silber fest auf dem Messing haftete, sondern sich zum Theil abreiben liess. Das Messing war, nachdem es mit Cremor tartari abgerieben war, recht schön versilbert.

Versuch 12. Messing in einer Mischung von Chlorsilber, Kochsalz und Cremor tartari mit Wasser einige Zeit im Sieden erhalten, bewirkte vollständige Reduction des Chlorsilbers, und versilberte sich recht schön.

Versuch 13. Noch schöner aber versilberte sich das Messing, wenn es in einer Auflösung von Kochsalz und Cremor tartari, der einige Tropfen Chlorsilberauflösung in Salmiak zugesetzt waren, einige Zeit kochte. Beim Herausnehmen aus dieser Flüssigkeit sieht das Messing zwar gräulich aus, aber durch Abreiben mit Cremor tartari wird es sehr schön weiss, und das Silber haftet sehr fest auf demselben; jedoch dürfte dasselbe nicht lange in der Flüssigkeit gelassen werden, weil das Sil-

ber dann nicht mehr so fest mit dem Messing verbunden blieb. Diese Versuche bestätigen nun noch mehr die eben geäusserte Ansicht, dass das Chlorsilber in Salmiak oder Kochsalz aufgelöst sein müsse, um als fester Silberüberzug auf Messing niedergeschlagen werden zu können, und sie wird fast zur Gewissheit durch folgende Versuche, welche ich mit Silber, welches aus einer salpetersauren Silberauflösung durch Kupfer reducirt wurde, anstellte.

Versuch 14. Durch Kupfer reducirtes Silber, welches sorgfältig ausgewaschen war, wurde auf eine Messingplatte gerieben, diese versilberte sich aber gar nicht.

Versuch 15. Wurde aber zu diesem Silber etwas Kochsalz oder Salmiak genommen, so sah man einige Spuren von Versilberung, jedoch waren sie noch schwach.

Versuch 16. Von obigem Silber wurden 10 Gran mit 40 Gran Salmiak und 120 Gran Wasser in einer Porcellan-Schale 15 Minuten lang bei Siedhitze gehalten, und das verdampfende Wasser langsam ersetzt. Nachdem die Flüssigkeit von dem noch unaufgelöst gebliebenen Silber abgegossen, das Silber gut ausgewaschen und getrocknet worden, ergab sich beim Wiegen ein Verlust von zwei Gran Silber, welche sich aus den Waschwassern und der Salzlösung, durch Zusetzen von, mit Salpetersäure angesäuertem Wasser, als Chlorsilber ausschieden.

Versuch 17. In einer wie in Versuch 16 gemachten Silberauflösung liess ich eine Messingplatte 10 Minuten lang sieden. Sie war schmuzig-weiss, als sie herausgenommen wurde, erhielt aber durch Abreiben mit Cremor tartari ein recht hübsches weisses Ansehen.

Versuch 18. Um die Wirkung, welche das Quecksilber beim Versilbern hat, kennen zu lernen, mischte ich Chlorsilber Salz und etwas Quecksilber unter einander, und rieb damit eine Messingplatte an, diese bekam das Ansehen des Quecksilbers, glänzte wie dieses, hatte aber nie ein mattes silberähnliches Ansehen.

Versuch 19. Wurde aber die so angeriebene Platte langsam erhitzt, bis sich das Quecksilber verflüchtigt hatte, so hing der Silberüberzug der Platte nicht nur sehr fest an, sondern erhielt auch durch Abreiben mit Cremor tartari ein recht schönes weisses Aussehen.

Hiernach scheint, dass der Silberüberzug durch das Quecksilber mehr auf dem Messing befestigt werde, weil wahrscheinlich das Quecksilber die Oberfläche des Messings stärker angreift, und dadurch das Silber auch tiefer in das Messing eingeführt wird.

Die Versuche, welche ich mit den übrigen Bestandtheilen der Versilberung anstellte, theile ich hier nicht speciell mit, weil aus denselben hervorgeht, dass sie nichts zur Befestigung des Silbers auf dem Messing beitragen, sondern nur die Versilberungs-Masse vergrössern, und dadurch das Silber in einem mehr vertheilten Zustande mit dem Messing in Berührung bringen, wodurch dann an Silber erspart wird. Hierhin gehören Glasgalle, Alaun, Zinkvitriol. Die Kreide habe ich selbst schädlich gefunden, indem sie, wenn sie nicht sehr fein geschlämmt ist, das Silber wieder mechanisch abreibt. Der Sublimat sollte beim Versilbern gar nicht angewandt werden, weil er nicht zuträglich wirkt, und besonders noch seiner ausgezeichnet giftigen Wirkungen, und dadurch möglich gemachten Gefahr wegen.

Aus den vorstehenden Versuchen schliesse ich nun, dass zum Versilbern des Messings, ausser dem Chlorsilber nur Chlornatrium, und Salmiak als befestigende oder vermittelnde, und Weinstein als besonders weiss machende Stoffe erforderlich sind; folglich alle übrigen oben verzeichneten Stoffe unzuträglich, ja zuweilen schädlich sind, und entfernt werden können.

Schliesslich erlaube ich mir noch folgende Vorschrift zur Versilberung mitzutheilen, welche sich mir als sehr brauchbar bewiesen hat. Der warmen Versilberung ist Glasgalle zugesetzt, um die Masse zu vermehren, von welcher sonst zu viel verloren gehen würde, aus der nicht alles Silber reducirt wird, und ohne welche zu viel Salz und Salmiak zugesetzt werden müsste, durch welche das Messing zu stark aufgelöst würde.

Zur warmen Versilberung nehme man:

1 Loth Chlorsilber,
4 Loth Chlornatrium,
4 Loth Salmiak,
4 Loth Glasgalle,

Zur kalten Versilberung:

1 Loth Chlorsilber,
6 Loth Kochsalz,
6 Loth Weinstein oder besser Cremor tartari.

---

# Zur analytischen Chemie.

## I.

### *Schwefelsaures Zinkoxyd mit $3\frac{1}{2}$ M. G. Wasser,*

von

E. F. Anthon.

Bekanntlich beobachteten verschiedene Chemiker in dem krystallisirten schwefelsauren Zinkoxyd einen verschiedenen Wassergehalt. So z. B. fanden Bergmann und Kirwan in demselben 6 Misch.Gew. oder nahe 40 p. C.; Berzelius, Schindler und Trommsdorf 5 M.G. oder nahe 36 p. C.; Mitscherlich 7 M. G. oder nahe 44 p. C., und Thomson 3 M.G.

Die Umstände, unter welchen das schwefelsaure Zinkoxyd mit der einen oder der andern Menge von Wasser auftritt, sind zur Zeit noch nicht ermittelt.

Zu diesen verschiedenen Beobachtungen gehört noch folgende: Als ich kürzlich bei einer unter 0 befindlichen Temperatur eine Flasche zur Hand nahm, die im Sommer mit einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Zinkoxyd, welche wenig freie Säure enthielt, auf die Seite gestellt worden war, beobachtete ich auf dem Boden dieser Flasche zweierlei Krystalle, welche gleich auf den ersten Anblick eine verschiedene Zusammensetzung vermuthen liessen. Um mich von dieser Vermuthung näher zu überzeugen, sammelte ich die Krystalle, sortirte sie und trocknete sie vorsichtig zwischen Löschpapier.

Die eine Art der Krystalle hatten die prismatische Form des gewöhnlichen schwefelsauren Zinkoxydes und zeigten bei der Analyse folgende Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| Zinkoxyd | 28.09 |
| Schwefelsäure | 27,78 |
| Wasser | 44,13. |

Diese Krystalle enthielten also 7 Misch. Gew. Wasser, welche Menge mit der von Mitscherlich gefundenen übereinstimmte.

Die andere Art der Krystalle wichen sehr in der Form von den vorigen ab, indem dieselben Rhomboëder darstellten. Im Uebrigen zeigten dieselben auch noch andere abweichende Eigenschaften. Sie waren undurchsichtig, verwitterten nicht bei gewöhnlicher Temperatur, und verloren bei erhöhter Temperatur ihr Krystallwasser, ohne ihre Form zu verlieren, was bei dem ersten schwefelsauren Zinkoxyd nicht der Fall war, indem dasselbe bei Erhöhung der Temperatur in seinem Krystallwasser zerfloss. In Wasser war es um vieles schwerer löslich, als das Salz mit 7 M.G. Wasser. Alle diese Eigenschaften liessen einen geringeren Wassergehalt voraussetzen, was denn auch die Analyse bestätigte, indem sich das Salz zusammengesetzt zeigte, aus:

| | |
|---|---|
| Zinkoxyd | 36,00 |
| Schwefelsäure | 36,19 |
| Wasser | 27,81. |

Die Wassermenge betrug also 3½ Misch.Gew., was demnach gerade die Hälfte von obigem Salze ist.

Beim Auflösen in Wasser und Umkrystallisiren wurden gleich geformte und gleich zusammengesetzte Krystalle erhalten, was auch der Fall war, wenn man der Auflösung noch etwas Schwefelsäure zusetzte.

Der letztere Umstand scheint zu beweisen, dass nicht das Vorhandensein von mehr oder weniger freier Schwefelsäure Ursache sei, dass das schwefelsaure Zinkoxyd das eine Mal diese und ein anderes Mal jene Menge von Wasser aufnehme.

---

## II.

## *Ueber die Anwendung der auf nassem Wege dargestellten Schwefelmetalle bei der chemischen Analyse,*

von

E. F. Anthon.

Es besitzen, wie wir wissen, manche Oxyde die Eigenschaft, andere aus ihren Auflösungen zu fällen, während sie sich der Säure des augelöst gewesenen Oxydes bemächtigen. Man hat dieses Verhalten bereits mehrseitig zur Trennung mancher Metalloxyde benutzt.

Auf ähnliche Weise aber, wie es bei den Oxyden der Fall ist, vermögen auch die auf nassem Wege dargestellten Schwefelmetalle, Oxyde aus ihren Auflösungen zu fällen, indem diese sich in eine Schwefelverbindung verwandeln, während das mit dem Schwefel verbunden gewesene Metall, als Oxyd, sich mit der Säure verbindet, welche vorher mit dem gefällten Metall verbunden war.

Dieses Verhalten der Schwefelmetalle bietet häufig Vortheile bei der chemischen Analyse dar.

Die Resultate von, mit 8 Schwefelmetallen angestellten Versuchen, sind in Nachfolgendem enthalten. Die verwendeten Schwefelmetalle waren entweder durch Fällen der Sauerstoffsalze mit Schwefelwasserstoffgas oder einem schwefelwasserstoffsauren Alkali erhalten.

Bei der Prüfung des Verhaltens eines Schwefelmetalls zu der Auflösung eines Sauerstoffsalzes wurde immer das erstere der letzteren im Ueberschuss zugesetzt und das Gemisch etwa eine Viertelstunde in der Siedhitze erhalten.

Die untersuchten Schwefelmetalle waren: Schwefelblei, Schwefelkobalt, Schwefeleisen, Schwefelcadmium, Schwefelkupfer, Schwefelmangan, Schwefelnickel und Schwefelsilber.

*Schwefelblei* fällt:
salpetersaures Silberoxyd
salzsaures Eisenoxyd
salpetersaures Kupferoxyd;
fällt nicht:
salpetersaures Kobaltoxyd

salpetersaures Cadmiumoxyd
salpetersaures Manganoxydul
schwefelsaures Nickeloxyd.

Schwefelkobalt fällt:
essigsaures Bleioxyd
salzsaures Eisenoxyd
schwefelsaures Cadmiumoxyd
schwefelsaures Kupferoxyd
salpetersaures Nickeloxyd
salpetersaures Silberoxyd;
fällt nicht:
schwefelsaures Manganoxydul.

Schwefeleisen fällt
salpetersaures Bleioxyd
schwefelsaures Cadmiumoxyd
schwefelsaures Kupferoxyd
salpetersaures Silberoxyd;
fällt nicht:
salpetersaures Kobaltoxyd
schwefelsaures Manganoxydul
salpetersaures Nickeloxyd.

Schwefelcadmium fällt:
salpetersaures Bleioxyd
schwefelsaures Kupferoxyd
salpetersaures Silberoxyd;
fällt nicht:
salpetersaures Kobaltoxyd
salzsaures Eisenoxyd
schwefelsaures Manganoxydul
salpetersaures Nickeloxyd.

Schwefelmangan fällt:
essigsaures Bleioxyd
salpetersaures Kobaltoxyd
salzsaures Eisenoxyd
schwefelsaures Cadmiumoxyd
schwefelsaures Kupferoxyd
salpetersaures Nickeloxyd
salpetersaures Silberoxyd.

Schwefelkupfer fällt:
salpetersaures Silberoxyd;
fällt nicht:
essigsaures Bleioxyd
salpetersaures Kobaltoxyd
salzsaures Eisenoxyd
schwefelsaures Cadmiumoxyd
schwefelsaures Manganoxydul
salpetersaures Nickeloxyd.

Schwefelnickel fällt:
essigsaures Bleioxyd
salzsaures Eisenoxyd
schwefelsaures Cadmiumoxyd
schwefelsaures Kupferoxyd
schwefelsaures Silberoxyd;
fällt nicht:
salpetersaures Kobaltoxyd
schwefelsaures Manganoxydul.

Schwefelsilber fällt:
fällt nicht:
essigsaures Bleioxyd
salpetersaures Kobaltoxyd
salzsaures Eisenoxyd
schwefelsaures Cadmiumoxyd
schwefelsaures Kupferoxyd
schwefelsaures Manganoxydul
salpetersaures Nickeloxyd.

Betrachten wir diese erhaltenen Resultate etwas näher, so ı wir, dass z. B. Schwefelmangan alle in Untersuchung ;enen Metalloxydauflösungen zersetzte, während Schwefel- nicht eine einzige fällte.

Es geht hieraus hervor, dass Silber die grösste und Man- die geringste Verwandtschaft zum Schwefel hatte. Alle ən Metalle liegen zwischen beiden, und wenn wir diesel- ach dem Grade ihrer Verwandtschaft ordnen, so erhalten olgende Reihenfolge:

Silber
Kupfer

Blei
Cadmium
Eisen
Nickel
Kobalt
Mangan.

Die Metalle sind hier der Reihe nach so geordnet, dass immer irgend eines der Metalle als Schwefelverbindung die Auflösungen der nachfolgenden Metalle unverändert lässt, während es alle vorhergehenden fällt, so z. B. schlägt Schwefelnickel die Salze von Silber, Kupfer, Blei, Cadmium und Eisen nieder, während es die Auflösungen von Kobalt und Mangan unverändert lässt.

Hierbei gilt aber eine einzige Ausnahme, welche darin besteht, das Schwefeleisen das salpetersaure Bleioxyd fällt, während salzsaures und salpetersaures Eisenoxyd, wenn auch nur partiell, von Schwefelblei niedergeschlagen wird.

Aus obigen Resultaten ergiebt sich, dass sich die Schwefelmetalle zur Erreichung mancherlei Zwecke bei der Analyse verwenden lassen, was in einem noch weit höheren Grade der Fall sein wird, wenn die Eigenschaften der übrigen Schwefelmetalle ermittelt sein werden.

Vorerst können wir obige Erfahrungen benutzen zur Reindarstellung von Kobalt- und Nickeloxyd, zur Trennung der Oxyde von Eisen, Mangan, Kobalt und Nickel u. s. w.

---

## III.

## *Einfache Methode zur qualitativen und quantitativen Bestimmung des Ammons bei der chemischen Analyse,*

von

E. F. Anthon.

Wie unvollkommen die seitherigen Methoden zur Bestimmung des Ammons sind, ist zur Genüge bekannt. Der Vorwurf der Unvollkommenheit trifft nicht nur die Methoden zur quantitativen Bestimmung des Ammons, sondern sogar des blos qualitative Nachweisung. Es ist also Bedürfniss, e

Methode zu besitzen, welche in beiderlei Beziehung Genüge leistet. Vielleicht ist nachfolgende Methode (welche darauf beruht, dass das Ammon flüchtig, von Alkohol absorbirbar und n letzterem als schwefelsaures Salz unlöslich ist) im Stande, liesem Bedürfniss abzuhelfen.

Will man z. B. ein einfaches oder doppeltes Ammonsalz oder sonst ein Salzgemisch auf einen Gehalt an Ammon unteruchen, so gebe man eine abgewogene Menge desselben in ine kleine Retorte, deren Hals lang ausgezogen und zum driten Theile rechtwinklig nach abwärts gebogen ist und vorn ine möglichst kleine Oeffnung hat. Diese senkt man bis auf en Boden eines verhältnissmässig hohen aber engen Cylinderlases, welches absoluten Alkohol enthält. Jetzt giesse man urch den Tubus der Retorte (oder besser, durch einen in den 'ubus eingefügten kleinen Welter'schen Trichter) Aetzkali oder etznatronlauge, verstopfe den Tubus, und erhitze die Retorte elinde so lange über der Weingeistlampe, bis man Ursache at zu vermuthen, dass alles Ammon aus der Retorte ausgeieben ist. Um jedoch diese Vermuthung zur Gewissheit zu rheben, ist es nothwendig, den Retortenschenkel aus dem Alohol herauszuheben, ihn in eine andere geringere Menge Alohol zu senken und noch einige Zeit zu erhitzen. Giebt alsann diese zweite Menge Alkohol auf Zusatz einer sehr gengen Menge Schwefelsäure keine weisse Trübung und selbst ach einigen Stunden keine einzelnen Krystalle, so darf man cher sein, dass alles Ammon in der ersten Menge des Alkools vorhanden ist. Man nimmt also diese zur Hand und setzt it der nöthigen Vorsicht so lange concentrirte Schwefelsäure u, bis die vollkommenste Neutralisation hergestellt ist. Hieri fällt schwefelsaures Ammon als ein weisses krystallinisches ulver nieder. Man verdünnt nachher den Alkohol sammt dem iederschlage so lange mit Wasser, bis letzterer aufgelöst ist, estimmt mittelst salzsauren Baryts die vorhandene Menge chwefelsäure und berechnet nach derselben die Menge des mmons.

Man kann auf diese Weise leicht in einem Salzgemische, hes 100 Gran beträgt, noch den fünfzigsten, selbst den iertsten Theil eines Grans nachweisen.

Hat man bei einer Untersuchung das Vorhandensein oder

die Bildung von noch geringeren Mengen von Ammon nachzuweisen, oder auch bei Bestimmung grösserer Mengen den Inhalt der Retorte mehr oder weniger lang zu kochen, so kann dadurch die Untersuchung minder genau ausfallen, dass die während des Kochens mit übergehenden Wasserdämpfe den Alkohol so verdünnen, dass er eine grössere oder geringere Menge von schwefelsaurem Ammon aufzulösen vermag.

In diesem Fall wird es vortheilhaft sein, dass man den Apparat so zusammenrichtet, dass das Ammon genöthigt ist, eine Röhre zu durchstreichen, welche einen Wasser absorbirenden Körper enthält.

---

## IV.

## *Analyse eines plötzlich veränderten Brunnenwassers,*

von

E. Freiherrn v. Bibra.

In dem Orte Grafenreihnfeld, im Untermainkreise des Königreichs Baiern, befindet sich im Hofe des dortigen Hrn. Dechanten ein mit einer Pumpe versehener Brunnen, dessen Wasser schon durch mehrere Generationen zum Trinken, und überhaupt zum Hausgebrauch benutzt worden, ohne je einer merklichen Veränderung unterworfen gewesen zu sein. Ende November 183[illegible] veänderte sich dieses Wasser jedoch plötzlich auf eine sehr auffallende Art. Es ward trübe, setzte beim längeren Stehen an der Luft braune Flocken ab, entwickelte beim Schütteln sehr bedeutende Mengen Kohlensäure, und hatte einen auffallenden, nicht zu verkennenden Geruch nach Steinöl erhalten. Es ward hierdurch zum Hausgebrauch untauglich, und selbst die Hausthiere liessen dasselbe unberührt stehen.

Grafenreihnfeld ist eine Stunde von der Stadt Schweinfurt gelegen, und der Ort, wo die Quelle zu Tage kommt, ist etwa eine halbe Stunde vom Mainfluss entfernt; noch näher liegt derselben ein Altwasser, entstanden durch eine in den Jahren 1821 bis 1822 bewerkstelligte Abgrabung des eben erwähnten Flusses, wodurch derselbe eine für Landwirthschaft und Schifffahrt zweckmässigere Richtung erhielt. In geognostischer Beziehung m[illegible] die Gegend um den Ort, so wie die weitere Umgegend d[illegible]

itten und vierten Formation angehören. Es liegt in einer uchtbaren Ebene. Die Oberfläche des Bodens besteht theils is guter humusreicher Erde, theils aus angeschwemmtem San-, in welchem Quarzgeschiebe, von zuweilen ziemlicher Grös-, und allen Farben vorkommen. Flötz- und Muschelkalk, n und wieder verschiedene Arten Flötzgips, bilden die Unrlage, seltner Thon. In Entfernung von etwa einer Stunde iden sich einige moorige, torfähnliche Stellen, deren Untergen meistens dichter und körniger Gips sind. Die eben so eit entfernten, nächsten, nicht bedeutenden Gebirge, sind fast ırchgängig Flötzkalk. Steinkohlen sind bis jetzt keine gefunn worden, indessen würde, meines Wissens wenigstens, auch och nicht ernstlich darnach geforscht.

Durch die freundliche Güte des Hrn. Dechanten erhielt ich on dem erwähnten Wasser, so viel ich zu einer Untersuchung esselben bedurfte, bestmöglichst in steinernen Krügen verkorkt, nd luftdicht mit Blase verschlossen, an meinen eine Stunde ntfernten Wohnort gesandt, und konnte ebenso an Ort und telle die nöthigen Versuche mit dem Wasser anstellen. Die emperatur des Wassers war auch nach längerem Auspumpen esselben, nach mehrtägigen Versuchen so schwankend und mit er Lufttemperatur in so gleichem Verhältniss, dass deren nähere Angabe ziemlich zwecklos erscheinen dürfte. Dieselbe ieg und fiel abwechselnd von + 1,5° R. bis + 5° R., welhes fast immer mit sehr kleinen Differenzen auch die Tempeıtur der äusseren Luft war, und zu beweisen scheint, dass ie Quelle die letzte Strecke ihres unterirdischen Laufes sehr ah an der Erdoberfläche zurücklegte, und mithin über deren igentliche Temperatur wenig Aufschluss giebt.

Das Wasser war, wie schon bemerkt, trübe und opalisir-. Ueber Nacht in einem offenen Gefässe stehend, nahmen eide Erscheinungen zu. Zugesetzte Chlorwasserstoffsäure klärte as Wasser. Beim Schütteln desselben, wobei das Gefäss mit er flachen Hand bedeckt wurde, fand äussesst heftige Entvicklung von Kohlensäure Statt.

Diess geschah selbst bei Wasser, welches 24 Stunden im eheizten Zimmer, und unbedeckt gestanden hatte. Während ieser Zeit hatten sich braune Flocken abgesetzt. Der Geruch es Wassers war unverkennbar der nach Steinöl, der Ge-

schmack desselben jedoch auch etwas moorig. Um die qualitative Zusammensetzung dieses Wassers kennen zu lernen, wurden nun folgende Versuche angestellt. Das frische Wasser ward zusammengebracht mit:

*Lackmustinctur*, die Flüssigkeit röthete sich. Gekochtes Wasser veränderte die Lackmustinctur nicht.

*Fernambuktinctur*, blieb ohne Wirkung.

*Kalkwasser*, trübte das Wasser schnell. Bei Zusatz von mehrerem Probewasser klärte sich die Flüssigkeit wieder.

*Chlorbaryum*, brachte in etwas mit Chlorwasserstoffsäure angesäuertem Wasser geringe Trübung hervor.

*Salpetersaures Silber*, brachte in etwas angesäuertem Wasser Trübung und Niederschlag von Chlorsilber hervor. Die über dem bald sich schwärzenden Niederschlage stehende Flüssigkeit färbte sich röthlich.

*Kleesaures Ammoniak*, bildete einen weissen Niederschlag.

*Phosphorsaures Ammoniak* und *phosphorsaures Natron*, fällte aus der Flüssigkeit, die mit kleesauerm Ammoniak behandelt und abfiltrirt worden war, einen weissen Niederschlag.

*Cyaneisenkalium*, gab im frischen Wasser keinen Niederschlag, wurde dasselbe aber etwas angesäuert, fiel sogleich Berlinerblau.

*Gallusauszug*, brachte in der Probeflüssigkeit einen braunschwarzen Niederschlag hervor.

Durch das Verhalten des Wassers zu diesen Reagentien, war jetzt in demselben nachgewiesen:

Kohlensäure, freie,
Schwefelsäure,
Chlor, oder Chlorwasserstoffsäure,
Kalkerde,
Talkerde,
Eisen.

Es wurden jetzt, um sich von der An- oder Abwesenheit noch anderer Stoffe zu überzeugen, folgende Versuche vorgenommen. Es ward eine ziemlich bedeutende Menge des Wassers durch vorsichtiges Abdampfen concentrirt, und im Wasserbade sodann zur Trockne gebracht. Ein Theil der so erhaltenen Masse ward jetzt in Salpetersäure aufgelöst und mit

salpetersaurem Silber behandelt. Da kein *gelber* Niederschlag sich zeigte, ward auf die Abwesenheit der Phosphorsäure geschlossen. Eine andere Salzmenge ward mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt und hierauf mit Ammoniak neutralisirt. Auf Zusatz von Kalkwasser, in luftdichten Verschlüssen, zeigte sich keine Trübung, welche auf Phosphorsäure bezogen werden könnte.

Eine Quantität des trockenen Salzes ward jetzt mit Kohlenpulver in einem Porcellantiegel geglüht. Es zeigte sich nicht die Verpuffung, die in diesem Falle bei Anwesenheit von salpetersauern Salzen hätte eintreten müssen. Es wurde jedoch noch eine Menge des Salzes in einer Glasröhre mit Kupferfeile gemengt und mit verdünnter Schwefelsäure übergossen. Keine Entwicklung von salpetriger Säure fand Statt. Als eine Lösung des Salzes in destillirtem Wasser mit Schwefelsäure versetzt, in eine Glasröhre gebracht wurde, in welcher sich einige Krystalle von schwefelsaurem Eisenoxydul befanden und das Ganze erwärmt wurde, zeigte sich um die Krystalle des Eisensalzes keine braune Färbung. Durch die drei so eben angegebenen Versuche war ich hinlänglich von der Abwesenheit der Salpetersäure im Wasser überzeugt.

Um mich von der Gegenwart oder Abwesenheit des Jods zu überzeugen, ward ein Theil der Salzmasse in ein Glas gebracht, und mit, mit einem Theil Wasser verdünnter Schwefelsäure übergossen, und sodann zwischen Stöpsel und Glas ein auf die Masse hinabhängender, mit Stärkmehl bestreuter Papierstreifen eingeklemmt. Es zeigte sich keine blaue Färbung, und so konnte auf die Abwesenheit des Jods geschlossen werden.

Ebenso wenig konnte eine Spur von Brom durch gelbliche oder rothe Färbung entdeckt werden, als eine durch Abdampfen concentrirte Menge des Wassers mit Chlorwasser behandelt wurde. Auch durch die Flüssigkeit geleitetes Chlorgas brachte keine auf diesen Körper deutende Reaction zu Wege.

Um eine etwaige im Wasser vorhandene Fluorverbindung nachzuweisen, wurde ein Theil des Salzes im Platintiegel mit Schwefelsäure übergossen und erwärmt. Eine über den Tiegel gebrachte Glasplatte zeigte auch beim Anhauchen keine Spur von Aetzung durch frei gewordene Flusssäure.

Die Gegenwart der Kieselerde that sich bei allen Versuchen kund, wo eine bestimmte Menge des Salzes geglüht und sodann mit Säuren behandelt worden war.

Die Reaction auf Thonerde ward in der Art bewerkstelligt, dass eine durch Abdampfen concentrirte Menge des Wassers mit Salmiak versetzt und darauf mit Ammoniak behandelt wurde. Es zeigte sich kein weisser Niederschlag, welcher bei Anwesenheit der Thonerde hätte erfolgen müssen. Bei Hinweglassung von Salmiaklösung wurde ein Niederschlag erhalten.

Um mich zu überzeugen, ob nicht Strontianerde im Wasser befindlich, ward ein Theil der Salzmasse mit Chlorwasserstoffsäure gelöst, und sodann mit kohlensaurem Ammoniak behandelt. Der auf diese Art erhaltene Niederschlag ward nachher mit Chlorwasserstoffsäure gelöst und sodann mit einer Lösung von schwefelsaurem Kali behandelt. Bei Anwesenheit von Strontianerde hätte sich sogleich ein Niederschlag bilden sollen; statt dessen fiel erst nach einiger Zeit ein Niederschlag von schwefelsaurer Kalkerde. Da indessen bei bedeutenden Mengen Kalkerde und wenigem Strontian diese Reaction zuweilen nicht ganz sicher erscheint, wurde die salpetersaure Auflösung der Salze mit kleesaurem Ammoniak behandelt, der Niederschlag geglüht und unter gelinder Erwärmung mit verdünnter Salpetersäure versetzt. Sodann die Lösung bis zur Trockene verdampft und mit absolutem Alkohol in ein verschliessbares Gefäss gebracht. Die in Alkohol unlösliche Strontianerde hätte nun hier zurückbleiben müssen. Es ward zwar ein unlöslicher Rückstand erhalten, welcher aber vor dem Löthrohre und mit Weingeist im Dunklen verbrannt, keine Spur von Strontian zeigte, und mithin als Talkerde angesehen wurde.

Von der Abwesenheit des Lithion überzeugte ich mich im Verlauf der ganzen Analyse, indem die gefällten Salze der Kalk- und Talkerde wiederholt vor dem Löthrohr auf ihre Reinheit geprüft wurden.

Es wurde ferner zu einer durch behutsames Abdampfen concentrirten Menge des Wassers kohlensaures Kali gesetzt, die Flüssigkeit in eine Retorte gegeben und in einer Vorlage überdestillirt, in welcher etwas Chlorwasserstoffsäure enthalten. Nachdem alles Flüssige überdestillirt, wurde das Destillat bei

gelinder Wärme verdampft, allein auf diese Art keine Spur von Salmiak erhalten, wodurch die Abwesenheit von Ammoniak nachgewiesen war.

Um auf Kali und Natron zu prüfen, ward ein Theil der Salzmasse in Salpetersäure gelöst, das Eisen wie die Kalkerde, und wohl auch ein gewisser Theil der Talkerde mit Ammoniak und späterem Zusatze von kleesaurem Ammoniak gefällt, filtrirt, das Filtrat zur Trockene verdampft, geglüht, mit Schwefelsäure behandelt und abermals geglüht, sodann mit Wasser gelöst und mit überschüssigem essigsaurem Baryt versetzt. Der entstandene Niederschlag ward wieder abfiltrirt, das Filtrat abermals verdampft und geglüht und wieder mit Wasser behandelt. Durch abermaliges Filtriren mussten nun die Alkalien als kohlensaure erhalten werden. Es war diess auch der Fall. Es konnte indess bei der Behandlung mit Platinchlorid und Alkohol keine Spur von Kali entdeckt werden. Durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure aber ward Chlornatrium erhalten. Ich wendete dieses Verfahren auch später zu der quantitativen Abscheidung des Natron an, indem ich es auf diese Weise als kohlensaures Natron bestimmte. Bekanntlich wird diese Methode zur Abscheidung von Alkali angewendet, wenn die Alkalien an Schwefelsäure gebunden sind, ich erhielt aber auch Natron, als ich das Wasser auf die Art prüfte, welche angewendet wird, wenn keine Schwefelsäure in der Verbindung ist.

Die Abwesenheit einer ziemlichen Menge Eisens beurkundete sich bei vielen von diesen Versuchen, wo es die Art des angewendeten Reagens mit sich brachte.

Schon während des Verlaufes dieser qualitativen Proben, welche alle mehrmals wiederholt wurden, stellte ich mit einer eben frisch erhaltenen Menge des Probewassers einige quantitative Versuche auf die Menge des im Wasser enthaltenen Eisens und der Kohlensäure an.

Die Kohlensäure suchte ich nach der bekannten, von Berzelius angegebenen Art zu bestimmen, indem ich eine 1000 Grammen Wasser haltende Flasche im Sandbade so lange erhitzte, bis kein Gas mehr ausgetrieben wurde. Durch eine Glasröhre ward das entwickelte Gas in eine oben leicht verschlossene Flasche in der Art geleitet, dass die Entbindungsröhre auf den Boden der mit frischem Kalkwasser und Ammo-

niak gefüllten Flasche reichte. Der erhaltene kohlensaure Kalk ward geglüht, gewogen, mit kohlensaurem Ammoniak befeuchtet, wieder geglüht und gewogen; sein unverändertes Gewicht betrug 0,500 Grammen, entsprechend 0,21854 Kohlensäure.

Um das Eisen abzuscheiden, wurde die durch Eindampfen von 1000 Grammen Wasser erhaltene Salzmasse im Platintiegel heftig geglüht, sodann mit Salpetersäure in der Wärme behandelt, mit Ammoniak bis zur schwachen alkalischen Reaction behandelt, und sodann Schwefelwasserstoffgas in die Flüssigkeit geleitet. Der erhaltene Niederschlag wurde filtrirt, gewaschen, und sammt dem Filter in Chlorwasserstoffsäure gebracht. Jetzt wurde filtrirt, sehr gut ausgesüsst und zum Filtrate Salpetersäure gesetzt. Nachdem nun die Flüssigkeit gelinde erwärmt worden war, wurde das Eisenoxyd mit Ammoniak gefällt. Das erhaltene Oxyd wog nach dem Glühen 0,243. Diese 0,243 Eisenoxyd entsprachen 0,16849 metallischem Eisen, und diese 0,21816 Oxydul. Um aber mit der vorhin erhaltenen Menge Kohlensäure kohlensaures Eisenoxydul zu bilden, würde auf die gefundene Menge 0,21854 Kohlensäure, 0,34759 Oxydul nöthig sein, es enthält mithin, was auch das ganze übrige Verhalten des Wassers, sein heftiges Brausen u. dgl. m., anzeigte, eine ziemliche Menge freier Kohlensäure. Ein grosser Theil des kohlensauern Oxyduls war aber durch das Kochen zersetzt worden, diess zeigten die während dessen abgeschiedenen braunen Flocken von Oxyd.

Nachdem diese vorläufigen Untersuchungen beendet waren, wollte ich zur vollständigen quantitativen Analyse des Wassers schreiten. Ich trug daher Sorge, Ende Januar 1837 mir eine neue Quantität des Wassers zu verschaffen. Allein gleich beim Oeffnen der wohl verwahrten Krüge vermisste ich den specifischen Steinölgeruch. Das Wasser zeigte beim Schütteln nicht die geringste Spur von freier Kohlensäure, liess Lackmustinctur unverändert, färbte jetzt Fernambuktinctur weinroth und zeigte weder mit Gallus, noch mit Cyaneisenkalium die mindeste Spur von Eisen. Kalkwasser erzeugte eine durch Zusatz von mehr Wasser nicht verschwindende Trübung.

Ich verfügte mich an den Brunnen selbst, und es zeigten sich hier dieselben Reactionen. Keine Spur von freier Säure,

und im Gegentheil starke alkalische Reaction des Wassers. Nur war am Brunnen selbst ein schwacher Geruch nach Schwefelwasserstoff zu bemerken, der sich aber schnell verlor. Es schien, als würde dieses Gas mechanisch durch das Auspumpen ausgestossen, denn im Wasser selbst konnte durch mit Ammoniak neutralisirtes salpetersaueres Silber auch nicht eine Spur davon nachgewiesen werden.

Das Wasser war jetzt heller als vorher, die sehr geringe Trübung desselben konnte aber nicht, wie früher, durch Chlorwasserstoffsäure gehoben werden. Einzelne Theile einer schwärzlichen Substanz waren in demselben bemerkbar, welche unter dem Mikroskope deutliche zellige Structur zeigten, und welche ich unbezweifelt für organischen Ursprungs halte. Ihre Menge war zu gering, um sie näher untersuchen zu können. Mit Ausnahme der eben angegebenen stimmten alle übrigen Reactionsversuche mit den früheren überein, nur schienen die Proben auf Schwefelsäure mit Chlorbaryum einen stärkeren Niederschlag zu geben, als früher; allein da hier blos nach dem Augenmaasse geurtheilt werden konnte, kann nichts Bestimmtes hierüber ausgesprochen werden.

Obschon nun das Wasser keine besonderen Erscheinungen mehr zeigte, beschloss ich doch, dasselbe quantitativ auf seine Bestandtheile zu untersuchen, da mir dessen schnelle Veränderung nicht ganz uninteressant erschien.

Es wurden zuerst 1000 Grammen des frischen Wassers in die eben erwähnte Flasche gethan und gekocht. Das sich entwickelnde Gas wurde in einer graduirten Glasröhre aufgefangen, die mit Kalkwasser und Ammoniak gefüllt und gesperrt war. Nach Abzug des Rauminhalts der Entbindungsröhre erhielt ich 74 Milliliter eines Gases, welches aus Sauerstoff und Stickstoff, mit sehr bedeutendem Vorwalten des letzteren, bestand. In der Absperrungsflüssigkeit hatte sich kohlensaurer Kalk abgesetzt, dessen Gewicht bei verschiedenen Versuchen stets differirte. Da der doppelt kohlensaure Kalk in der Siedhitze, so wie beim längeren Stehen an der Luft ein Atom seiner Kohlensäure abgiebt, und als einfach kohlensaurer Kalk zu Boden fällt, glaube ich, da durch Lackmus keine Zeichen freier Kohlensäure zu erkennen waren, diese erhaltenen Mengen verschiedenen Gewichtes kohlensauren Kalkes auf Rechnung mehr

oder weniger zersetzten doppelt kohlensauren Kalks setzen zu dürfen.

Der Verlauf der ganzen Analyse zeigte auch, dass Kalk- und Talkerde im doppelt kohlensauren Zustande im Wasser vorhanden waren. Zur Abscheidung der übrigen Bestandtheile:

Kohlensäure (gebunden),
Schwefelsäure,
Chlor oder Chlorwasserstoffsäure,
Kieselerde,
Kalkerde,
Talkerde,
Natron,

wurden meistens frische Mengen, jedes Mal 1000 Grammen Wasser angewendet.

Schwefelsäure und Chlor, meist auch Natron, gaben bei den verschiedenen Versuchen ziemlich übereinstimmende Versuche. Die Kieselerde betrug jedes Mal genau 0,005 Grammen, so oft dieselbe auch im Verlaufe der Analyse ausgeschieden wurde. Bei der Kalk- und Talkerde fanden meistens Differenzen Statt, welche jedoch selten über 0,010 betrugen. Es wurden daher bei sämmtlichen Versuchen die Mittelzahlen angegeben. Das Gewicht von 1000 Grammen Wasser gab der Mittelzahl nach 0,358 feste Bestandtheile.

Der Weg, der, wie oben schon erwähnt, öfters wiederholten Analyse war folgender:

*Kohlensäure.* Die festen Salze mit Säuren übergossen, brausten heftig. Es ward daher, um die Menge der gebundenen Kohlensäure zu bestimmen, ein unten geschlossener Glascylinder von $1\frac{1}{3}''$ Durchmesser, und etwa $2\frac{1}{2}''$ Länge, mit einem gut schliessenden Korke versehen, der letztere durchbohrt, und so durch denselben der Cylinder mit einer gebogenen Glasröhre in Verbindung gesetzt, welche mit Chlorkalcium gefüllt war.

Um beim Bewegen des Apparats das Fallen des Chlorkalciums in den Cylinder zu verhindern, wurde sehr feiner Platindrath durch einander gebogen, und so das Chlorcalcium auf beiden Seiten fest gehalten. Ein Stückchen einer unten zugeschmolzenen Barometerröhre ward mit Chlorwasserstoffsäure gefüllt, die Salzmenge von 1000 Grammen Wasser und das Röhr-

chen mit Säure in den Apparat gebracht, derselbe zusammengestellt und gewogen. Nach dem Wägen ward durch Umwerfen des Röhrchens im Apparat das Salz zersetzt. Nach einer halben Stunde wurde der Apparat geöffnet, um die äussere Luft eintreten zu lassen und die Kohlensäure zu verjagen, sodann derselbe wieder geschlossen und nach 5 Stunden abermals gewogen. Was derselbe jetzt an Gewicht verloren hatte, war das der in den Salzen enthaltenen Kohlensäure. Es wurden in vier Versuchen folgende Verluste erhalten:

0,1319
0,1418
0,1460
0,1344.

Die Mittelzahl hiervon, und folglich die der Kohlensäure, wäre: 0,1385.

*Schwefelsäure.* Eine schwach geglühte und gewogene Menge Salzrückstand von 1000 Grammen Wasser wurde mit destillirtem Wasser behandelt, bis derselbe nichts mehr aufzulösen vermochte; die von den unlöslichen Theilen abfiltrirte Flüssigkeit mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure versetzt und mit Chlorbaryum behandelt. Der filtrirte, gut gewaschene und geglühte schwefelsaure Baryt wog 0,1220, entsprechend 0,04203 Schwefelsäure.

*Chlor.* Eine frische Menge Salzrückstand von 1000 Grammen Wasser wurde ebenfalls mit Wasser behandelt, schwach mit Salpetersäure versetzt und mit salpetersaurem Silber behandelt. Das erhaltene Chlorsilber wurde möglichst genau vom Filter genommen, getrocknet, auf einem tarirten Porcellanscherben geschmolzen und dann gewogen. Es wurden erhalten 0,061 Chlorsilber, entsprechend 0,01504 Chlor. In den löslichen Theilen des Salzrückstandes war keine Spur von Kalk- und Talkerde zu entdecken.

*Kalkerde.* Um diese Erde abzuscheiden, wurde dasselbe Gewicht Wasser verdampft, die rückständige Salzmasse geglüht, mit destillirtem Wasser behandelt, der unlösliche Rückstand abfiltrirt, gewaschen, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, und zur Abscheidung der Kieselerde wieder filtrirt, das Filter abermals gut gewaschen und das Filtrat mit Ammoniak schwach übersättigt. Diese Flüssigkeit wurde sodann mit kleesaurem Ammoniak ver-

setzt, im Sandbade angewärmt und dann bedeckt längere Zeit, 12—15 Stunden, in der Nähe des Stubenofens stehen gelassen. Nach dem Filtriren, Waschen und Glühen des kleesauren Kalks ward das Gewicht des jetzt entstandenen kohlensauren Kalks bestimmt auf 0,183, nach Mittelzahlen nämlich das Gewicht der Kalkerde u. s. w. 0,103. Ich bemerke hierbei, dass ich bei den meisten Versuchen den geglühten und gewogenen kohlensauren Kalk mit kohlensaurem Ammoniak befeuchtete und abermals glühte und wog; da ich aber mit einer Weingeistlampe mit doppeltem Luftzug arbeitete und die Hitze sehr leicht reguliren konnte, hatte ich keine bemerkbare Gewichtsab- oder Zunahme.

*Talkerde.* Die Talkerde ward aus der von dem kleesauren Kalke abfiltrirten Flüssigkeit durch phosphorsaures Natron gefällt, nach dem Erwärmen und vollständigen Absetzen der phosphorsauren Talkerde filtrirt, gewaschen und geglüht. Das Glühen ward etwa noch eine Minute fortgesetzt, nachdem die beim Glühen dieses Körpers Statt findende schwache Feuererscheinung vorüber war. Die Mittelzahl der erhaltenen phosphorsauren Talkerde war 0,073, woraus sich ergiebt: kohlensaure Talkerde 0,056 und reine Talkerde = 0,027.

*Kieselerde.* Die Kieselerde ward bei den jedesmaligen Ausscheidungen von Kalk- und Talkerde erhalten, nachdem der geglühte und in destillirtem Wasser unlösliche Theil der Salze mit Chlorwasserstoffsäure behandelt und filtrirt worden war.

Die erhaltene Kieselerde war fast schwarz, ward aber durch starkes Glühen weiss. (Quellsäure?)

So oft dieselbe auch ausgeschieden wurde, war ihr Gewicht stets 0,005.

*Natron.* Auf die schon bei der qualitativen Untersuchung angegebene Weise ward die Ausscheidung des Natrons bewerkstelligt. Das erhaltene kohlensaure Natron ward geglüht und gewogen. Es wog 0,081, entsprechend 0,048 Natron.

Es wäre mithin enthalten in 1000 Grammen Wasser:

| | |
|---|---|
| Kohlensäure | 0,1385 |
| Schwefelsäure | 0,042 |
| Chlor | 0,015 |
| Kalkerde | 0,103 |
| Talkerde | 0,027 |

Kieselerde 0,005
Natron 0,048,

elche Körper vielleicht zusammenzustellen wären:

| | | |
|---|---|---|
| kohlensaurer Kalk | 0,183 | |
| kohlensaurer Talk | 0,056 | |
| schwefelsaures Natron | 0,050 | |
| Chlornatrium | 0,022 | 0,009 Natron |
| kohlensaures Natron | 0,035 | |
| Kieselerde | 0,005; | |

odurch zwar Natron, Chlor und Schwefelsäure sich entspreıen würden, allein immer ein Ueberschuss an Kohlensäure orhanden wäre, da zur Bildung von 0,183 einfach kohlensaum Kalke nöthig sind 0,07998 Säure, zu 0,056 einfacher kohnsaurer Talkerde 0,02884 Säure, zu 0,035 kohlensaurem Naon 0,014 Säure, welches die Gesammtzahl für die Kohlenıure geben würde: 0,12282, aber gefunden wurden: 0,13850, ithin Ueberschuss an Kohlensäure 0,01568. Es versteht sich, ıss, da Kalk- und Talkerde im Wasser als doppelt kohlenıuer befindlich, für beide Erden im frischen Wasser 1 Atom oblensäure hinzugedacht werden muss.

Der Vergleichung halber untersuchte ich noch einige anere Quellen der nächsten Umgegend auf ihre Bestandtheile, obei ich jedoch blos die Menge der festen Theile jedes Mal aantitativ angebe, die nach dem Eindampfen und schwachem lüben in ihnen gefunden wurde.

So hatte ein anderer Brunnen in Grafenreihnfeld in 1000 rammen Wasser 0,536 feste Theile, von denen 0,218 in dest. Vasser unlöslich waren und enthielt bei keiner Spur von freier äure und bei starker alkalischer Reaction:

Kohlensäure, gebunden,
Schwefelsäure,
Chlor, oder Chlorwasserstoffsäure,
Kalkerde,
Talkerde,
salpetersaure Salze,
Natron,
Kieselerde, Spuren.

Ein Brunnenwasser in Rödlein, eine halbe Stunde von rafenreihnfeld, enthielt in 1000 Grammen Wasser 0,664 feste,

und hievon in dest. Wasser 0,296 unlösliche Theile. Bei ebenfalls alkalischer Reaction und keiner Spur von freier Säure wurde in demselben gefunden:

Kohlensäure, gebunden,
Schwefelsäure,
Salpetersäure,
Chlor oder Chlorwasserstoffsäure,
Kalkerde,
Talkerde,
Thonerde, wahrscheinlich salpetersaure,
Natron,
Kieselerde.

Ein Brunnenwasser in Schwebheim, eine Stunde von Grafenreibnfeld hatte ebenso wenig freie Säure, wieder alkalische Reaction, enthielt in 1000 Grammen Wasser 0,352 feste Theile, und in diesen

Kohlensäure, gebunden,
Schwefelsäure,
Chlor oder Chlorwasserstoffsäure,
Kalkerde,
Talkerde,
Natron,
Kieselerde.

Ein zweites Wasser von Schwebheim hatte bei derselben Reaction auf Säure in 1000 Grammen Wasser 0,520 feste, und von diesen 0,268 in dest. Wasser unlösliche Theile. Es wurde in demselben gefunden:

Kohlensäure, gebunden,
Schwefelsäure,
Salpetersäure,
Chlor oder Chlorwasserstoffsäure,
Kalkerde,
Talkerde,
Natron,
Kieselerde.

Die aus diesen sämmtlichen Wassern abgeschiedene Kieselerde war zwar in sehr geringer Menge gegenwärtig, jedoch ganz weiss, und zeigte keine Spur einer schwärzlichen Färbung, wie jene der quantitativ untersuchten Quelle von Grafen-

reihnfeld. Beim Abdampfen zeigte sich gegen Ende der Operation geringe bräunliche Färbung, als Anzeichen weniger organischen Substanz, die sich indessen durch gelindes Glühen zerstören, und die Salzmasse weiss zurück liess. Der abgedampfte Rückstand von Wasser aus Rödlein ward an der Luft bald klebrig und zähe, wesswegen, da Salpetersäure und Thonerde im Wasser erwiesen war, auf salpetersaure Thonerde geschlossen ward.

---

Es war also etwa eine Zeit von 7 bis 8 Wochen, in welcher freie Kohlensäure und Eisen in dieser Quelle auftraten, und dann spurlos so plötzlich aus derselben verschwanden, wie sie gekommen waren. Als ich dieser Tage (Mitte Aprils) mich wieder zu der Quelle verfügte, erfuhr ich, dass sie seit einigen Tagen sich abermals verändert habe. Durch Reagentien konnte jetzt wieder eine, jedoch sehr geringe Spur von Eisen in derselben gefunden werden. Das Wasser hatte moorigen Geschmack, keine freie Kohlensäure, war sehr *stickstoffreich* und reagirte stark alkalisch.

Obschon diese Veränderungen an sich unbedeutend sind, scheinen sie doch nicht ganz uninteressant, da sie anzeigen dürften, dass der unterirdische Lauf der Quelle zeitweise nicht derselbe ist, oder dass durch Einwirkung dazugetretener Gasarten das Wasser eine auflösende Kraft erhalten hat, die es früher nicht besass.

---

## V.

## *Ueber Reduction des Schwefelarseniks*

ist von J. Franz Simon (Pogg. Annalen 1836. no. 9) eine Abhandlung erschienen, in welcher einige sehr einfache und leicht ausführbare Verfahrungsweisen zu diesem Zwecke angegeben werden, mittelst deren die kleinsten Mengen von Schwefelarsenik 0,1—0,02 Gr. noch sehr gut reducirt werden können. Der Verfasser bedient sich zur Reduction der kaustischen Kalkerde.

1) Reduction des Schwefelarseniks durch kaustische Kalkerde.

Eine Glasröhre von ungefähr 2 Linien im Durchmesser und 3 Zoll lang wird an dem einen Ende zugeschmolzen, und so

ausgezogen, dass sie auf die Länge eines bis anderthalb Zoll einen Durchmesser von etwa $^3/_4$ Linien bekommt. In die Spitze dieses schmalen Röhrchens wird das Schwefelarsenik gelegt und durch Stossen das an den Wänden hängen gebliebene so viel wie möglich in der Spitze vereinigt, und was sich nicht so fortbringen lässt, durch die Flamme einer Spirituslampe hineingetrieben. Man erhitzt sodann die Stelle, wo das Schwefelarsenik sich befindet, behutsam, bis es eben anfangen will zu sublimiren, wobei es braun wird und sein Volumen bedeutend vermehrt. Unterlässt man diess, so treibt später das Schwefelarsenik, noch ehe es sich verflüchtigt, mit Heftigkeit die Kalkerde nach vorn und stört die Reduction.

Man glüht hierauf etwas Kalkerde — gewöhnliches Kalkerdehydrat — auf einem Platinblech anhaltend, bis man überzeugt sein kann, dass sie vollkommen wasser- und kohlensäurefrei ist, schüttet damit den Raum über dem Schwefelarsenik in dem ausgezogenen Theile der Glasröhre voll, so dass die Kalkerde einen Raum, etwa dem doppelten bis dreifachen Volumen des Schwefelarseniks entprechend, einnimmt, und sucht die leeren Zwischenräume durch leises Rütteln der Röhre auszufüllen. Einen Drittel- oder halben Zoll über der Kalkerde, da wo der Metallanflug sich anlegen wird, zieht man nun wieder die Röhre so aus, dass das Arsenikmetall auf einen möglichst kleinen Flächenraum concentrirt wird.

Nachdem die Reduction so vorbereitet ist, erhitzt man die Glasröhre, arbeitet man mit grösseren Mengen und ist die Röhre stark, in der Flamme einer Lampe mit doppeltem Luftzuge, bei kleinen Mengen und dünnen Röhren in der ruhig brennenden Flamme einer einfachen Spirituslampe. Von dem geschickten Erhitzen hängt das Gelingen der Reduction ab. Man verfährt dabei so, dass man zuerst den Kalk ganz vorn erhitzt, bis er glüht, dann immer mehr den hinterliegenden Theil in die Flamme hineinschiebt, jedoch so, dass das Schwefelarsenik nicht bis zum Verflüchtigen mit erhitzt wird. Hierbei kommt es oft, besonders wenn sich die ersten Spuren des Schwefelarseniks verflüchtigen, dass die Kalkerde vorgetrieben wird; man muss sie dann wieder durch sanftes Aufstossen sammeln, und das Anglühen, wie oben beschrieben, von Neuem beginnen. Wenn endlich der Kalk vollkommen glüht, oder wenigstens der grösste

Theil und besonders der dem Schwefelarsenik am nächsten, schiebt man auch dieses in die Flamme. Man wird bei einiger Aufmerksamkeit, und besonders wenn das Zimmer nicht sehr hell ist, bemerken, wie im Augenblicke, wo sich das Schwefelarsenik verflüchtigt, durch die Masse des glühenden Kalks ein momentanes helleres Licht hinzieht, als sicheres Zeichen einer chemischen Reaction, und man findet dann den metallischen Anflug in dem oberhalb der Kalkerde ausgezogenen Theile der Glasröhre.

Grössere Mengen Schwefelarsenik, als einen Gran, auf diese Art zu reduciren, wird immer etwas schwer halten. Ein Theil desselben wird zwar stets metallisirt werden, aber weil es bei der grösseren Menge anzuwendender Kalkerde schwierig ist, sie vollkommen glühend zu erhalten, ohne dass das Glas sich biegt, so entweicht ein Theil Arsenik unzersetzt. Bei sehr kleinen Mengen aber, und selbst, wie ich schon angeführt habe, bei weniger als einem Milligramm, ist dem Verf. jedes Mal die Reduction vollkommen gelungen. Das gerade empfiehlt diese Methode vorzüglich.

Wenn nach vollendeter Reduction die Kalkerde auf ein Uhrgläschen geschüttet wird, so entwickelt sie sehr bald den Schwefelgeruch, und befeuchtet man sie mit Wasser und bringt etwas Salpetersäure hinzu, so wird, sie mit Aufbrausen von entweichendem Schwefelwasserstoffgas, aufgelöst. War die Reduction ganz vollkommen, so ist die Lösung klar und farblos, häufig aber ist sie etwas gelblich gefärbt von noch in der Kalkerde zurückgehaltenem Schwefelarsenik.

Den Metallanflug kann man in dem ausgezogenen Theile der Röhre noch etwas zusammentreiben, um ihn sichtbarer und glänzender zu machen; es ist aber bei kleinen Mengen vor dem öftern Hin- und Hertreiben zu warnen, wobei es sich nicht selten ereignet, dass der Spiegel ganz verschwindet und nicht wieder zusammenzutreiben ist. Soll etwa ein Milligramm Schwefelarsenik oder noch weniger reducirt werden, so muss auch das Röhrchen verhältnissmässig mehr ausgezogen und von einem geringeren Durchmesser genommen werden.

Die Methode von Liebig, sagt der Verf., giebt ähnliche, aber nicht ganz so sichere Resultate. Der verkohlte und geglühte weinsteinsaure Kalk bildet ein lockeres Pulver, die Däm-

pfe des Schwefelarseniks streichen leicht und rasch hindurch, ohne Zeit zu haben sich vollkommen zu zersetzen; es wird desshalb aber auch der geglühte weinsteinsaure Kalk nicht, oder wenig von den Dämpfen des Schwefelarseniks vorgetrieben, was häufiger bei der Anwendung des kaustischen Kalks geschieht. In dieser Beziehung ist die hier beschriebene Methode etwas mühseliger, weil man den etwa vorgetriebenen Kalk wieder ansammeln und das Anglühen von Neuem beginnen muss. Aber bald wird man durch Handgriffe sich die Arbeit erleichtern lernen. Ich verfahre auf folgende Art, wobei nie ein Vortreiben des Kalks Statt finden kann und die Reduction ohne alle Mühe vor sich geht. Nachdem der geglühte Kalk auf das Schwefelarsenik geschüttet und durch Aufstossen gesammelt ist, schütte ich auf den Kalk etwa $\frac{1}{4}$ Gran geglühter Soda, und erhitze erst diese bis sie anfängt zu schmelzen und gleichsam einen festsitzenden Kork, der aber genug Raum lässt, damit das dampfförmige Arsenik durchstreichen kann, darstellt. Nun ist der Kalk gehindert vorzutreiben, und man sieht, wie mit hellem Lichte das Arsenik durch den mattglühenden Kalk hindurchgeht.

2) Trennung des Schwefelarseniks vom Schwefelantimon mittelst Reduction durch geglühten Kalk.

Auf dieselbe Art gelang es, bei einer Verbindung von Schwefelarsenik mit Schwefelantimon das Arsenik metallisch durch Reduction zu trennen. Ein Gran Kermes wurde mit 0,1 Grn. Schwefelarsenik gemengt, und auf einem Uhrgläschen im Sandbade so lange erwärmt, bis kein Wasser mehr verdampfte, wobei der Kermes eine schwarzbraune Farbe angenommen hatte. Der Verf. schüttete diese Schwefelverbindung in ein ausgezogenes, wie oben beschriebenes Reductionsröhrchen, auf diese eine, dem Volumen nach, dreifache Menge frisch und heftig geglühte kaustische Kalkerde, und auf diese wieder $\frac{1}{4}$ Gran geglühter Soda. Es wurde nun wieder zuerst die Soda erhitzt, bis sie anfing zu schmelzen und gleichsam als Pfropfen diente, sodann die Kalkerde von vorn nach hinten zu zum Glühen gebracht, und endlich die Spitze der Röhre mit der Schwefelverbindung von Antimon und Arsenik in die Flamme gezogen. Die Trennung und Reduction gelang vollständig und das Arsenikmetall hatte sich oberhalb der Soda als hellglänzen-

der Spiegel angelegt. Ein Milligramm Schwefelarsenik mit ½ Gran Kermes auf gleiche Weise behandelt, gab noch einen gut zu erkennenden Anflug von Arsenikmetall.

Zehn Gran Brechweinstein wurden mit einem Gran arsenigter Säure in Wasser gelöst, und durch einen anhaltend hindurchstreichenden Strom von Schwefelwasserstoffgas die Schwefelmetalle vollkommen gefällt. Sie wurden durch Filtriren gesondert, getrocknet und auf einem Uhrgläschen im Sandbade bis zur Vertreibung der Feuchtigkeit erwärmt.

Ein Gran dieser Schwefelverbindung wurde auf einem Platinblech noch ein wenig erwärmt, bis die Farbe in's Dunkelbraune überging und wie früher behandelt. Es wurde ein schöner und ziemlich bedeutender Spiegel von Arsenikmetall erhalten. Ein Viertel-Gran, in welchem, der ungefähren Berechnung nach, kaum mehr als ein Milligramm Schwefelarsenik enthalten sein konnte, gab ebenfalls noch einen zu erkennenden Arsenikanflug.

## Mittheilungen vermischten Inhalts.

---

### I.

### *Ideen zur Vervollkommnung der Schnellessigfabrication,*

von

E. F. Anthon.

Es ist die Schnellessigfabrication ein Zweig der technischen Chemie, welcher in neuerer Zeit ungemein vielseitig bearbeitet worden ist. Dessen ungeachtet ist diese Fabricationsweise noch bei weitem nicht zu einer solchen Vollkommenheit gelangt, wie sie es meines Erachtens fähig ist. Wir können uns hiervon leicht durch eine aufmerksame Betrachtung und Prüfung der in Schnellessigfabriken gebräuchlichen Apparate und Arbeitsmethoden überzeugen. So finden wir z. B., dass viele Fabriken dem Essiggute solche Stoffe beisetzen, welche noch die weinige Gährung zu durchlaufen haben, was eine verwerfliche Gewohnheit ist. Ferner sucht man gewöhnlich den Luftzutritt auf ziemlich mangelhafte Weise zu bewerkstelligen, weswegen man denn auch nöthig hat, das Essiggut zwei, drei, ja selbst vier Mal durch das Säurefass passiren zu lassen, um fertigen Essig zu erhalten.

Auf die Beseitigung dieses letzt erwähnten Uebelstandes muss unser erstes Augenmerk bei der Vervollkommnung der Schnellessigfabrication gerichtet sein.

Zu dem Ende erlaube ich mir in Nachfolgendem einen Apparat zu beschreiben, welcher diese Vervollkommnung wohl herbeiführen dürfte. Ich hatte seither noch nicht Gelegenheit, diesen projectirten Apparat in Ausführung zu bringen, und em-

pfehle daher denen, welchen die Gelegenheit dazu nicht mangelt, die versuchsweise Ausführung, indem ich an einem günstigen Resultate nicht zweifle.

Der Apparat besteht aus einem Kasten, dessen Grösse sich nach der Menge von Essig richtet, die man damit erzeugen will, die jedoch am zweckmässigsten sein dürfte, wenn seine Höhe und Breite zwischen 6—10 und seine Tiefe zwischen 3—5 Schuhen läge. Im Innern des Kastens sind der Breite nach Leinwandstücke gespannt. Es muss dieses nach demselben Grundsatze geschehen, wie man, in durch erwärmte Luft geheizten Trockenräumen, die Horden anbringt, nur mit dem Unterschied, dass man den Leinwanden beim Spannen in entgegengesetzter Richtung einigen Fall giebt, so dass das Essiggut, welches auf die oberste Leinwand rinnt, langsam über dieselbe weglaufen muss, worauf es auf die zweite Leinwand träufelt, dieselbe wieder langsam verlässt, dann auf die dritte gelangt, und so fort, bis es den Weg über alle Leinwanden zurückgelegt hat. Um diese Einrichtung im Innern des Kastens gehörig anbringen, so wie vielleicht nothwendig werdende Reparaturen vollziehen zu können, kann die vordere Wand des Kastens aus einer gut verschliessbaren Thüre bestehen. Auf dem Kasten befindet sich ein Gefäss für das Essiggut, in welches man dasselbe der Bequemlichkeit halber mittelst einer zinnernen Pumpe, schaffen kann. Dieses Gefäss hat auf seinem Boden eine Reihe kleiner Löcher, in welche Glasröhren wasserdicht eingefügt sind, und welche durch einen Einschnitt in der oberen Wand des Kastens gehen. Diese Glasröhren müssen stark in Glas sein, damit sie beim Einfügen nicht zerbrechen, und eine solche Weite haben, dass das Essiggut in dünnen Strahlen durch dieselben laufen kann. Im Kasten selbst und zwar auf dem Boden desselben, da wo von der untersten Leinwand der Essig hinträufelt, steht ein langes schmales 10 Zoll hohes Gefäss, in welches eine etwas heberförmig gebogene Glasröhre eingesetzt ist, welche durch die eine Wand des Kastens geht, und durch welche der Essig abfliesst, wenn er im Innern eine bestimmte Höhe erhalten hat. Auf derselben Seite des Kastens, wo dieses Ansammelgefäss steht, befinden sich in der Kastenwand, etwa 12 Zoll vom Boden, eine Reihe Löcher von etwa 1 Zoll Durchmesser. Diese Löcher müssen in verkehrter Rich-

tung gebohrt sein, als man sie bei den gewöhnlichen Säuerfässern anzubringen pflegt. Oben an derjenigen Seite des Kastens, welche sich dem Essiggutreservoir gegenüber befindet, ist eine säulenförmige Erhöhung angebracht, durch welche das Rauchrohr eines im Fabrikslocal befindlichen Ofens geht. Diese Vorrichtung dient zur Beförderung des Luftwechsels im Apparat. Die säulenförmige Erhöhung hat im Lichten eine etwas geringere Weite als die Gesammtweite der unten am Apparat befindlichen Löcher beträgt. Dieselbe ist entweder oben offen, oder, was besser ist, sie ist mit einer Fortsetzung versehen, welche durch die Wand des Fabriklocals geht, und ausserhalb desselben mit einer Kühlvorrichtung versehen ist, welcher man leicht die Einrichtung geben kann, dass die sich verdichtenden Essig- und Weingeistdämpfe immer sogleich wieder in den Apparat auf die oberste Leinwand fliessen.

Die Vortheile, welche dieser Apparat verspricht, sind wohl ziemlich einleuchtend. Während in einem gewöhnlichen mit Spähnen gefüllten Fass das Essiggut höchstens einen Weg von 7—10 Schuhen zurückzulegen hat, muss es in dem beschriebenen Apparat, wenn er z. B. 10 Schuh hoch und breit ist, über eine 80—120 Schuh lange Strecke laufen (je nachdem man den Leinwanden mehr oder weniger Fall giebt). Auch hat das Essiggut, wie leicht einzusehen ist, auf der Leinwand Veranlassung, sich schneller zu säuern, als es auf den Spähnen geschehen kann, indem diese, selbst wenn sie noch so dünn gehobelt sind, von einer Flüssigkeit bei weitem nicht so leicht durchdrungen werden, als wie es bei der Leinwand der Fall ist. Die Reinigung der letzteren, wenn diese ja früher oder später ein Mal nöthig werden sollte, kann leichter, schneller, und mit geringeren Kosten geschehen, als die Erneuerung der Spähne in den jetzt gebräuchlichen Säuerfässern.

Auch ist bei dieser Einrichtung des Säuerapparates die in demselben sich erneuernde Luft gezwungen, alles durch den Apparat laufende Essiggut und zwar beständig zu berühren, was in den Spahnfässern, in welchen die Lage der Spähne ganz zufällig ist, wohl nie geschieht, indem die Luft dieselbe gern nur stellenweise (canalartig) durchstreicht.

Im Uebrigen ist dasselbe noch zu beobachten, was von der seitherigen Methode der Schnellessigfabrication zu bemerken ist.

---

## II.

## *Ueber ein neues Verfahren zur Bereitung der Jodsäure,*

von

Louis Thomson.

us the London and Edinburgh philos. Magazine and Journal of science, third series No. 56, December 1836. S. 442.)

Man bringe ein Atom oder 126 Gran Jod nebst 24 Un- m Wasser in eine angemessene Flasche und lasse zuvor in ltem Wasser gewaschenes Chlor so lange durch die Mischung hen, bis sie farblos geworden ist. Darauf lasse man die uflösung eine Stunde lang stehen, erhitze sie dann bis zu 212° ahrenheit, damit das unverbundene Chlor frei werde und setze ½ Atom oder 295 Gran frisch gefälltes Silberoxyd hinzu, sse das Ganze zehn Minuten sieden, filtrire es und lasse es s zur Trockne sorgfältig abdampfen. Das Product ist reine asserfreie Jodsäure.

Aus dem obigen Verfahren wird zugleich erhellen, dass keine Chloriodsäure giebt, da die sogenannte Säure ein blos- s Jodchlorid ist, das bei seiner Auflösung im Wasser in Salz- d Jodsäure mit einer veränderlichen Menge von Jod verwan- lt wurde. Ich muss zugleich bemerken, dass ich nicht im ande gewesen bin, Chlor und Jod in den Verhältnissen zu reinigen, die nothwendig sind, um diese Säuren ohne die azwischenkunft des Wassers zu bilden. Es findet sich dabei mer ein Ueberschuss von Jod vor. Ich zweifle jedoch nicht, ass diess bei einer niedrigen Temperatur bewerkstelligt werden önne. Bei dem letzten von mir angestellten Versuche wurden ) Gran Jod mit 41,5 Kubikzoll oder ungefähr 30 Gran Chlor erbunden. Wurde die so gebildete Substanz in eine grosse lenge Wasser gebracht und einige Tage dem Sonnenscheine isgesetzt, so setzte sie 8 Gran Jod ab und nahm eine blass- elbe Farbe an.

Dass die Salz- und Jodsäure in der Auflösung fertig ge- ldet vorhanden sei, davon habe ich mich nicht nur durch Ge- hmack und Geruch überzeugt, sondern auch dadurch, dass h freie Salzsäure daraus durch Destillation erhielt, obgleich

diese Säuren, wenn die Destillation so lange fortgesetzt wird, bis die Auflösung höchst concentrirt ist, auf einander reagiren und Chlor und Jod erzeugen.

Das jodsaure Ammoniak ist ein äusserst krystallinisches gekörntes Pulver, das nur wenig Auflösbarkeit besitzt. Man kann es dadurch bereiten, dass man die Auflösung von Salz- und Jodsäure mit reinem Ammoniak sättigt, worauf dasselbe gefällt wird, während das salzsaure Ammoniak aufgelöst bleibt. Die Jodsäure wird von der Schwefelcyansäure und dem schwefelcyansaurem Kali und Natron zersetzt, und auch der Speichel, wahrscheinlich in Folge seines Gehaltes an schwefelcyansaurem Kali, zersetzt die Jodsäure und erzeugt mit derselben und der Stärke einen blauen Niederschlag, der sich nicht von dem unterscheiden lässt, welcher unter ähnlichen Umständen von dem Morphin bewirkt wird. Diese Entdeckung ist in gerichtlich-medicinischer Hinsicht von Wichtigkeit, da jetzt die Jodsäure eine sehr zuverlässige Probe für Cyan darbietet.

---

## III.
## *Vermischte Notizen.*

von

H. Ch. Creuzburg.

### 1) Ueber die purpurrothe Färbung, welche Goldchlorid auf thierischer Faser hervorbringt.

Man hat bisher allgemein angenommen, dass die auf der Haut durch Goldauflösung hervorgebrachte Purpurfarbe von reducirtem fein zertheiltem Gold herrühre.

Einige Erscheinungen, welche ich zu beobachten Gelegenheit hatte, als ich, Behufs eines technischen Zweckes, Goldauflösung mit Seide (welche ich als thierische Faser betrachten darf) behandelte, dürften den Beweis liefern, dass man sich in dieser Annahme bisher *geirrt* habe.

Die Befestigung metallischen Goldes auf Seidenzeug und zwar auf dem Wege eines förmlichen Färbungsprocesses, war ein Mal eine Zeit lang der Gegenstand meiner Speculation. Ich nahm zu diesem Behuf ein weisses seidenes Bändchen, und bemalte dasselbe mittelst Goldauflösung mit einer Zeichnung. Die Zeichnung erschien, wie diess immer der Fall ist, wenn Gold-

auflösung mit thierischen Substanzen in Berührung kommt, purpurfarben.

Ich glaubte, der Goldglanz der Zeichnung müsse, im Falle deren purpurne Färbung wirklich von fein zertheiltem Gold herrühre, durch Reiben und Poliren zum Vorschein kommen. Ich suchte, diesen Zweck durch Reiben und Glätten mit dem Agatpolirstein, wie auch mit dem elfenbeinernen Falzbein, zu erreichen, allein mein diesfalsiges Bemühen war vergeblich: meine Zeichnung blieb purpurfarbig und wollte keinen Goldglanz annehmen.

Nun versuchte ich Reductionsmittel. Ich verschaffte mir eine Flasche voll Wasserstoffgas, und brachte das mit Goldauflösung bemalte Bändchen hinein. Aber nach einem mehrstündigen Verweilen des Bändchens in der Hydrogenatmosphäre bei 15° R. blieb dessen purpurfarbene Zeichnung unverändert, und zeigte nicht den mindesten Goldglanz. Ich setzte hierauf das Glas mit seinem Inhalt der Einwirkung der Sonnenstrahlen aus. Hierdurch erst erreichte ich meinen Zweck: ich sah die Zeichnung nach und nach immer deutlicheren Metallglanz annehmen, und dieselbe kam endlich zu meiner Freude mit dem Ansehen des matten Goldes zum Vorschein.

Da nun in vorliegendem Fall, an der purpurrothen Goldfarbe durch Einwirkung von Hydrogengas mit Beihülfe des directen Sonnenlichtes, eine deutlich sichtbare Reduction bewirkt wurde, so folgt daraus, dass mit dem in *purpurrothem* Zustande befindlichen Golde zuvor *noch keine complette Reduction* zu Metall vorgegangen war.

Die mit Goldauflösung auf thierischer Faser entstehende Purpurfarbe ist hiernach keineswegs ein fein zertheiltes metallisches Gold, sondern muthmasslich eine basische Chlorgoldverbindung, vielleicht ein goldchloridsaures Goldoxyd!

Unerklärlich bleibt mir indess ein, an dem nämlichen mit der Goldzeichnung versehenen Bändchen später beobachtetes Phänomen. — Zufrieden, die so eben in Rede gestandene Aufgabe gelöst zu haben, hatte ich das vergoldete Bändchen in der Brieftasche bei Seite gelegt. Nach einigen Monaten bekam ich dasselbe zufällig wieder in die Hände, und fand zu meinem Erstaunen, dass der Goldglanz der Zeichnung verschwunden und wieder in Purpurfarbe umgewandelt war. Ich setze den

Fall, das Band wäre von mir, nach Hervorrufung des Goldglanzes der Zeichnung, nicht rein genug ausgewaschen worden; es sei also noch freie Salzsäure vorhanden geblieben; so ist es doch unbegreiflich, wie die Salzsäure für sich das Gold wieder in Chlorid hat verwandeln können.

---

2) Ueber das ätherische Oel des Weines.

Während meines Aufenthaltes in Oesterreich vor mehreren Jahren, habe ich Gelegenheit gehabt, die Bodenhefe des österreich. Weines, zum Behuf des Branntweinabscheidens aus derselben, einer Destillation zu unterwerfen.

Die hiebei gegen das Ende der Destillation übergehende Flüssigkeit war jedes Mal milchig trübe, und es gingen bisweilen nicht unbedeutende Mengen eines, auf der spirituösen Flüssigkeit schwimmenden, Oels mit über.

Dieses Oel ist farblos, und von mildem, eigenthümlich weinartigem Geschmack; der Geruch desselben ist durchdringend, und erinnert einerseits an eine Naphtha, andererseits an ein ätherisches Oel. Es ist aber, streng genommen, keines von Beiden; denn es ist weit weniger flüchtig als irgend eine Naphtha; flüchtiger jedoch als ein ätherisches Oel, und in grösserem Quantitätsverhältniss, als ein solches, in Wasser löslich. Ein intensiver Weingeruch ist übrigens an diesem Oel vorherrschend, so dass man zu dem Glauben verführt wird, als sei es das sogenannte Bouquet des Weines. Ein maskirter Fuselgeruch ist aber in diesem Weingeruch versteckt; man riecht diesen Fuselgeruch heraus, wenn man darauf aufmerksam gemacht wird, oder wenn man daran denkt.

Eine geringe Menge dieses natürlichen Weinöls ertheilt einer verhältnissmässig beträchtlichen Menge fuselfreien Alkohols den Geschmack und Geruch des Franzbranntweines. Die meisten Liqueure bekommen durch einen Zusatz von diesem Weinöl einen eigenthümlich angenehmen Geschmack. Dieses Weinöl löst auch das elastische Harz auf.

Genug, dieses Oel ist zu mancherlei nützlichen Zwecken verwendtbar, und es wäre zu wünschen, dass dasselbe ein Gegenstand des Handels würde. Es wird dasselbe, so viel ich weiss, nicht allein aus den österreichischen, sondern auch aus den Weinen anderer Länder, ebenfalls in nicht unerheblichen Mengen, erhalten*), in der Regel jedoch vernachlässigt, und, weil man nicht weiss, was man damit machen soll, weggeworfen.

---

### 3) Räthselhaftes Farbenmutationsphänomen.

Es existirt in der Färberei eine blaue Farbe, welche, auf Baumwolle befestigt, die Eigenschaft, am Sonnenlicht auszubleichen, mit den sog. unächten Farben gemein hat, sich von letzteren aber besonders dadurch unterscheidet, dass die bis zur Farblosigkeit ausgebleichte Farbe unter Umständen wieder mit ihrem vorigen Glanz und Feuer zum Vorschein kommt, während diess, wenn ich nicht irre, bei keiner der bekannten unächten Farben der Fall ist.

Ich habe diese Farbe mehrere Male, und zwar an baumwollenen Shawls beobachtet. Ging man mit einem solchen Shawl eine gewisse Zeit lang in der Sonne spazieren, so wurden jedes Mal die Stellen, wo die Sonnenstrahlen direct auf die mit dieser Farbe versehenen Streifen einwirkten, total ausgebleicht, so dass diese Streifen nun weiss erschienen.

Wurden nun aber diese an erwähnten Stellen entfärbten Tücher einige Tage lang in einer Commodenschublade, also gegen das Licht verschlossen, aufbewahrt, so producirte sich dann die ursprüngliche Farbe wieder in ihrer unveränderten vorigen Intensität.

Ohne Zweifel ist der, hier in Rede stehende, Farbestoff ein vegetabilischer. Es fragt sich aber

*a*) welches der vegetabilischen Farbmateriale giebt dieses Pigment her; und, mit welcher Beize ist die Farbe auf das Gewebe befestigt?

*) Vgl. die Mittheilungen v. Liebig und Pelouze.

Ich habe den Farbenkünstler, welcher diese vexable Farbe (vermuthlich ohne es zu wollen) darstellte, nicht ausmitteln können, um über diese Fragen Auskunft zu erhalten.

*b*) Ist das Phänomen des Bleichens dieser Farbe durch das Sonnenlicht der Erfolg eines Oxydations- oder der eines Desoxydationsprocesses?

Ist der Bleichungsact hier das Resultat der Oxydation des Pigmentes, so wird dem, unter erwähnten Umständen Statt findenden, Wiedererscheinen der Farbe, eine Desoxydation oder Hydrogenation zu Grunde liegen.

Widrigenfalls wird es sich umgekehrt verhalten, nämlich: der Bleichprocess wird durch eine Hydrogenation (Desoxydation); der Farbenreductionsprocess aber durch eine Oxydation (Dehydrogenation bewirkt werden. —

Da die Besitzerinnen der mit fraglicher Farbe behafteten Shawls nicht Lust hatten, mir ihre Shawls zum Behuf einer chemischen Untersuchung abzutreten, so blieb dieses Problem ungelöst.

---

# Chemischer Apparat.

## I.

## *Elektrisches Verpuffungs-Instrument,*

**as zu pneumatischen Untersuchungen überhaupt und zu eudio-ıetrischen insbesondere bei grosser Luftquantität ohne alle Gefahr und als leicht transportabel an Ort und Stelle gebraucht werden kann.**

**Mit Abbildungen auf Tab. I.**

Von
Prof. Zenneck, in Tübingen.

### *Mängel der bisherigen Verpuffungsinstrumente.*

Um Gase, die nach Vermischung mit Wasserstoffgas oder ;auerstoffgas vermittelst des elektrischen Funkens verpuffen, wie . B. die atmosphärische Luft, Kohlenoxydgas, Kohlenwasserıtoffgas u. s. w., nach dieser pneumatischen Methode zu unterıuchen, bedient man sich bekanntlich der sogenannten Eudioıeter, wie sie namentlich von Volta, Pepys, Henry, Mitcherlich, Hare und Andern*) zu diesem Zweck eingerichıt sind.

Es haben aber alle diese *Verpuffungsinstrumente* folgende *Iängel,* die zum Theil nicht unbedeutend sind: 1) Die Veruffung geschieht dabei in einem Glascylinder, so dass nicht elten Explosionen vorkommen, die mehr oder weniger *gefährich* sind, oder solche Versuche wenigstens kostspielig machen. ?) Die Instrumente sind eben deswegen, um weniger gefährıch zu sein, so *klein,* dass Experimentirfehler die Resultate ler Untersuchung mit so kleinen Gasquantitäten unsicher ma-

*) S. das Laboratorium, Weimar. Tab. XXIII. und XXIV.

chen. 3) Bei der Einrichtung dieser Instrumente ist eine (Wasser- oder Quecksilber-) *Wanne* nöthig; dadurch sind sie aber nicht leicht transportabel, so dass man sie überall an den Stellen, wo gewisse Gase vorkommen, selbst unmittelbar anwenden könnte. 4) Wird mit ihnen ein kohlenstoffhaltiges Gas untersucht, so dass darin Kohlensäure entsteht, so wird das absorbirende *Aetzkali in den Verpuffungsraum* gebracht, dadurch aber nicht blos das ganze Sperrwasser verunreinigt, sondern auch die Verkittung des elektrischen Leiters angegriffen. 5) Ueberdiess ist die Anfüllung solcher Instrumente mit Sperrwasser innerhalb der Wanne theils mit der für elektrische Versuche ungünstigen *Nässung*, theils auch mit grösserem *Zeitaufwand* verknüpft, als bei einer andern Einrichtung der Fall sein könnte.

In der Absicht, diesen verschiedenen Mängeln solcher Verpuffungsinstrumente abzuhelfen, richtete ich zuerst mein Augenmerk auf Hinwegräumung der Explosionsgefahr und auf bequemere Füllungsweise mit dem Sperrwasser; ich setzte daher in einem Blechcylinder der Länge nach auf beiden gegenüberliegenden Seiten Glimmerstreifen luftdicht ein, auf eine von seinen Oeffnungen einen Hahn und unter diesen elektrische Schlagdräthe. Bei der Verpuffung schoben sich aber jedes Mal nach wiederholter Einkittung die Glimmerblättchen aus ihren Fugen. Nun nahm ich einen starken Glascylinder und setzte nicht nur auf die eine Oeffnung einen Hahn mit einem elektrischen Leitungsdrath, sondern verband auch seine entgegengesetzte untere Oeffnung mit einem ähnlichen Glascylinder vermittelst eines metallenen Rohrs, um eine Wasserwanne überflüssig zu machen, und experimentirte. Der Apparat war jetzt bequem und die bei der Verpuffung vorkommende Percussion war geringer als vor der Verbindung des Verpuffungsrohrs mit dem Cylinder, der die Wasserwanne ersetzte; aber bei starker Ladung des Verpuffers mit Gas trat doch Explosion ein und der Hauptzweck der veränderten Einrichtung, ein gefahrloses Instrument zu erhalten, war noch nicht erreicht. Indessen hatte ich doch bei derselben, da ich beide mit einander verbundenen Glascylinder vermittelst aufgeklebter Papierstreifen graduirt hatte, die Bemerkung gemacht, dass man von dem Sperrwasser des Hülfscylinders aus nicht blos auf das Volumen des in den Verpuf-

fungscylinder eingelassenen Gases, sondern auch vermittelst Rechnung nach aërostatischen Gesetzen auf den nach der Detonation entstandenen Gasrest, ohne dass er sichtbar wäre, schliessen könnte. Ich richtete daher ein zinnernes Spritzrohr zur vorläufigen Probe gerade so ein, wie das vorher zersprungene Glasrohr, indem ich in die grössere Oeffnung den Hahn und den elektrischen Leitungsdrath und in die kleinere das Verbindungsrohr des gläsernen Hülfscylinders luftdicht einkittete und machte nun damit nicht nur eudiometrische Versuche, sondern auch mit ölgebendem Kohlenwasserstoffgas. Der metallene Cylinder fasste gegen 15 Ckz., so dass ich zur Detonation 8—10 Ckz. Gase durch den Hahn einführen konnte; dessen ungeachtet war bei der elektrischen Entzündung des Gemengs die Erschütterung des Cylinders nicht bedeutend und so frei von aller Explosionsgefahr, dass ich den Cylinder späterhin immer mit der Hand dem elektrischen Funken näherte. Jetzt war also die Hauptgrundlage zu einem vollkommneren Verpuffungsinstrument gefunden und es handelte sich nur noch davon, die Verbindungen seiner Theile solider einrichten zu lassen und für bessere Einleitungs- und Absorptionsweise der Gase, so wie für eine bequemere elektrische Entzündungsart und überhaupt für eine Einrichtung zu sorgen, wodurch das Instrument auch leicht transportabel wäre. Dieses Alles ergab sich aber noch bei Fortsetzung der Experimente und wird mit der hier folgenden Beschreibung des Instruments und seines Gebrauchs angegeben werden.

## I. *Zusammensetzung des Instruments.*

Das Instrument besteht aus 3 Haupttheilen und mehreren Hülfstheilen.

A) Die *Haupttheile* sind:

1. Der *Verpuffer*, Fig. 1. a., ein metallenes Rohr, in welchem die zu untersuchende Luft mit Wasserstoffgas oder Sauerstoffgas vermittelst des elektrischen Funkens verpufft wird und welches daher oben an seinem *Schraubendeckel* mit einem *Hahn* zum Aus- und Einlassen der Gase und mit einem elektrischen *Entladungsdrath* zu ihrer Verpuffung versehen ist.

Der *Schlüssel des Hahns*, Fig. 1. e. und Fig. 2. ist nicht blos *senkrecht* auf seiner Axe durchbohrt, sondern auch von der

Mitte aus *seitwärts* und der obere Theil des Hahns hat eine Schraube zur Aufsetzung eines andern Hahns mit einer lufthaltigen Blase, oder irgend eines Instruments mit Schraube, so dass von oben und von der Seite her nach Willkühr irgend eine Luftart eingelassen oder abgeschlossen werden kann. Die Axe des Hahnschlüssels geht (in der Verlängerung gedacht) an dem Messcylinder vorbei, während der Entladungsdrath in seiner Richtung mit dieser Axe einen rechten Winkel bildet.

2. Das *Verbindungs-Rohr*, Fig. 1. b., gleichfalls von Messing. Die Schraube, womit es in dem Verpuffer luftdicht sitzt, hat oben einen zinnernen Ansatz mit kleiner Oeffnung, auf welche bei starken Verpuffungsversuchen ein Blasenventil (von Wachstaffet) gesetzt werden kann. Für gewöhnliche Versuche ist aber die enge Oeffnung des Verbindungsrohrs schon hinreichend, den Druck der bei der Verpuffung expandirten Luft für das gläserne Messungsrohr an der Seite unschädlich zu machen.

3. *Das gläserne Messungsrohr* (Messcylinder), Fig. 1. c. Es vertritt die Stelle einer Wasserwanne, indem von ihm aus der Verpuffer mit Wasser gefüllt wird und dieses bei Einlassung von Luft in das metallene Rohr wieder in das Glasrohr zurückläuft. Es dient aber auch, da von dem Verpuffer aus so viel Wasser dem Raum nach in das Glasrohr übergeht, als in jener Luft eingelassen worden ist, zur Messung der aufgenommenen Luftmenge. Es ist daher von unten (am Anfang der metallenen Fassung) herauf nach rh. Cubikzollen und $\frac{1}{10}$ Theilen eingetheilt, so dass an ihm 126 *Grade* bezeichnet sind und da das Volumen der im Verpuffer eingeschlossenen Luft bei genauen und namentlich bei eudiometrischen Versuchen nach der Höhendifferenz der Wasserstände in den beiden Cylindern zu corrigiren ist, so finden sich noch neben den Graden (Cubikzolltheilen), vom 73,5ten Grad *) an, auf- und niederwärts einige rh. Zolle nach *Höhenlinien* eingetheilt. Diese letztere Eintheilung fällt übrigens bei Glascylindern, wobei überall je

*) Bei meinem Instrument ist die bis zu diesem Grad (73,5) gehende Wassermenge des Messcylinders nicht nur im Niveau mit dem Wasser des Verpuffers, sondern auch gleich dem Luftvolumen, welches von letzterem gesperrt wird.

ein Cubikzoll des innern Raums gerade so hoch ist, als die Länge eines Zolls, gänzlich weg.

*B*) Die *Hülfstheile* sind:

*a*) Zur Aufstellung und zum Transportiren des Instruments:

1) Das metallene, aus einem Doppelring, Fig. 1. f. und F. 4., für die beiden Cylinder und 3 Füssen mit Schrauben bestehende *Fussgestell.* Fig. 1. d. d. d.

2) Das *Etui*, Fig. 7., mit Tragriemen, das zu eudiometrischen Versuchen nicht blos die 3 Haupttheile des Instruments und sein Fussgestell, sondern auch eine barometrische Correctionsröhre, einem Thermometer, eine Röhre zum Anfüllen des Verpuffers mit Wasser und einen kleinen elektrischen Apparat aufnehmen kann. Alle diese Theile betragen mit dem Etui nicht mehr als gegen 5 Pfund.

*b*) Zur Aufnahme der zu untersuchenden Luft und zur Entfernung der zurückgebliebenen:

1) Die *Seitenröhre*, Fig. 1. e. und Fig. 2. e., am Hahn des Verpuffers. Sie communicirt bei der senkrechten Stellung seines Schlüssels mit der äussern Luft, so dass diese, wenn das Strichzeichen des Schlüsselgriffs oben steht, in den mit Wasser gefüllten Verpuffungscylinder von selbst einströmt, wenn aber jenes Zeichen unten steht (S. letzte Figur vor F. 2. c.), irgend ein von oben herkommendes Gas aus seinem Gefäss zur äussern Luft abgeleitet werden kann.

2) Das auf diese Seitenröhre luftdicht passende *Ansatzrohr*, Fig. 6, durch welches irgend ein Gas in den Verpuffer eingelassen werden kann. Es besteht aus 2 hohlen Metallstükken (a. und b.), die hinten federartig zusammenlaufen und mit einer Schraube (c) versehen sind, um an die Seitenröhre (e) fest angedrückt werden zu können.

3) Die *gläserne Saugröhre*, Fig. 3., welche, aus einem winklichten ausgehöhlten Metallstück (a) und einer angekitteten Glasröhre (b) bestehend, bei eudiometrischen Versuchen an die Seitenröhre des Hahns gesetzt wird, um die von der Untersuchung zurückgebliebene Luft aus dem Verpuffer zu entfernen und diesen wieder vom Messcylinder aus mit Wasser zu füllen. Sie kann auch (wie die Ansatzröhre F. 6.) zu Gaseinleitungen gebraucht werden.

*c*) Zur Einlassung von Verpuffungsgas:

1) Die *Cautschukblase mit Hahn**), zum Anfüllen mit Sauerstoffgas oder mit Wasserstoffgas und Aufschrauben auf den Hahn des Verpuffers.

2) Ein *doppelkammeriger Glascylinder* (Wasserstoffgascylinder)**), dessen obere Kammer zur Entwicklung von Wasserstoffgas und die untere Kammer zur Reinigung des Gases mit Aetzlauge bestimmt ist. Wird dieser Glascylinder auf den Verpuffer geschraubt, die untere Kammer zur Hälfte mit schwachem Aetzlaugenwasser, oder auch blossem Wasser gefüllt und dann die obere mit verdünnter Salzsäure, so gelangt das bei Herabsenkung des Zinkstücks in die Säure sich entwickelnde Gas durch die Verbindungsröhre der Kammern in die Lauge und von hier aus gereinigt in den geöffneten Verpuffer.

*d*) Zur Verpuffung der mit einander zusammengebrachten Gase:

*Der kleine elektrische Apparat****), der aus einem *Glasrohr*, oder einer $1\frac{1}{2}$ Fuss langen *Siegellackstange* von angemessener Dicke, *Reibkissen* und *Ladungsfläschchen* besteht. Letzteres wird mit seiner flachen Seite während des Reibens von dem Rohr mit dem Kissen auf dieses angedrückt und nimmt vermittelst seines umgebogenen Drahts bei einige Mal wiederhohlten Zügen von der erregten Elektricität genug auf, um bei seiner Entladung am Entladungsknopf des Verpuffers das darin eingeschlossene Gasgemenge zu entzünden.

*e*) Zur Absorption der Kohlensäure, welche bei Verpuffung kohlenhaltiger Gase entsteht:

Der *Absorptionsapparat*†), von dem die Kohlensäure bei ihrer Austreibung aus dem Verpuffer aufgenommen und durch Aetzlauge darin absorbirt wird, statt nach bisheriger Weise, wobei der Isolirkitt des elektrischen Entladers angegriffen wird, in dem Verpuffer selbst durch eingeschobenes Aetzkali absorbirt zu werden. Daher besteht dieser Hülfsapparat aus 1) ei-

*) Thierische Blasen müssen, wenn sie nicht durch Eintrocknung der äussern Luft zugänglich werden sollen, beständig feucht erhalten werden, was bei Cautschukblasen nicht nöthig ist.

**) S. d. folgend. Aufsatz.

***) S. d. folgend. Aufsatz.

†) S. d. folgend. Aufsatz.

ner *Nachgiessröhre*, Fig. 1. g., die auf den Messcylinder gesetzt und mit Wasser gefüllt wird, um die Kohlensäure in die Lauge zu treiben; 2) dem an seinem Boden durchlöcherten für die Lauge bestimmten *Glascylinder*; 3) einer *gekrümmten Röhre*, welche so viel Lauge wegführt, als nichtabsorbirbares Gas in den Cylinder gelangt und 4) einem graduirten *Recipienten* für die verdrängte Lauge.

*f*) Zur Correction des in den Verpuffer eingelassenen oder zurückbleibenden Gasvolumens bei gegebenem Thermometer- und Barometerstand.

Die *Normal- oder Correctionsröhre*, Fig. 5., in deren geschlossenem und willkührlich von oben her eingetheiltem Schenkel die von Wasser gesperrte Luft sich, wie die Luft des Verpuffers, nach der äussern Temperatur und Dichtigkeit der Atmosphäre verändert, so dass das Luftvolumen des Verpuffers für irgend einen Normalstand (z. B. 15° R. u. 27° B.) nach dem Luftvolumen der Normalröhre durch eine einfache Rechnungsregel *) corrigirt werden kann. Sie erspart daher nicht blos die Thermometer- und Barometerbeobachtungen, sondern auch die davon abhängenden weitläuftigen Rechnungen. Sie lässt sich für den nöthigen Gebrauch zwischen dem Verpuffungs- und Messcylinder anhängen. (S. das Etui Fig. 7.).

## II. *Gebrauch des Verpuffungsinstruments.*

### A) *Ueberhaupt*, d. h. ohne Rücksicht auf irgend ein bestimmtes Gasgemenge.

#### 1. *Prüfung seines luftdichten Zustands und des elektrischen Entladers.*

Da die verschiedenen Theile des Instruments an 3 Flächen mit einander durch Schrauben verbunden sind und bei der Verpuffung das sich ausdehnende Gas einen sehr starken Druck ausübt, so ist vor allen Versuchen die Ueberzeugung, dass sich das Instrument in *luftdichtem Zustand* befinde, um so nöthiger. Diese erhält man nun bei folgenden Prüfungen. Man

*) Diese *Regel* heisst: wie sich das bei einem Versuch beobachtete Luftvolumen der Röhre zu ihrem Normalvolumen verhält, so verhält sich das im Messcylinder angezeigte Luftvolumen des Verpuffers zu dem corrigirten Volumen (S. Erdmann's J. d. Ch. 1833. XVI. H. 2.

giesst Wasser in den Messcylinder bei offenem Hahn etwa bis zur Mitte, zieht eine Portion davon vermittelst der Saugröhre in den Verpuffer und schliesst den Hahn. Hat man nun den Grad, an welchem das Wasser im Messcylinder nach Schliessung des Hahns steht, genau bemerkt und steigt das Wasser im Verlauf von ein paar Minuten *nicht höher*, so findet überall luftdichter Zustand Statt. Steigt aber das Wasser im Messcylinder, so muss der Schraubendeckel oder der daran befestigte Hahn nicht luftdicht schliessen; nimmt man nun den Metallcylinder nach seiner Wasserentleerung ab und bläst in ihn, während er am Deckel noch etwas Wasser enthält, stark hinein, so werden die daran erscheinenden Wasserbläschen bald zeigen, ob es am Deckel oder an dem Hahn fehlt, so dass entweder die Schraube des erstern oder der Schlüssel des letztern zu corrigiren ist.

Um den Zustand des *elektrischen Entladers* zu prüfen, bringt man mit der geladenen Flasche unter Haltung des Metallcylinders mit der andern Hand einen starken Funken an den Knopf des Entladers*). Wird nun hierbei ein Schlag gefühlt, so ist die elektrische Leitung in der Ordnung; im entgegengesetzten Fall aber wird der angebrachte Funken entweder vom isolirt sein sollenden Leitungsdrath abgeleitet, oder springt er innerhalb des Schraubendeckels nicht an diesen über, und es ist alsdann die Untersuchung darüber nach Abschraubung des Deckels an diesem anzustellen. Läge nun der Fehler an eingetretener Ableitung des Funkens, so müsste die Isolirung des Draths verbessert werden; käme er aber von einer Unfähigkeit des Funkens, vom Drath zum Deckel innen überzuspringen, so müsste die Entfernung des Draths an seiner Biegung von dem Deckel abgeändert werden; und, wäre vielleicht der Drath an dieser Biegung, oder auch die Metallfläche des Deckels, wohin der Funke überzuspringen hat, durch mehrfachen Gebrauch des Instruments zu Versuchen rostig, oder auch nur von dem

*) Damit bei dieser Entladung der elektrische Funke nicht zum Messcylinder überspringen kann, so *muss der elektrische Entladungsdrath des Verpuffers von dem Messcylinder in gehöriger Entfernung abstehen;* was daher der Künstler bei Einsetzung des Draths in den Deckel des Verpuffers wohl zu berücksichtigen hat.

Fett der innern Schraube bedeckt worden, so müssten solche Stellen durch Abreiben und Abfeilen gereinigt werden.

2. *Füllung mit Sperrwasser und Entleerung des Instruments.*

Um den Verpuffer *mit Sperrwasser zu füllen*, bedarf man vermöge der Structur des Instruments keiner Wasserwanne, sondern nur einer Flasche, die wenigstens so viel Wasser enthält, als in das ganze Instrument*) geht und die Füllung des Verpuffers und der Verbindungsröhre bis zum Nullpunct der Scale kann ganz einfach auf folgende zweierlei Weise geschehen:

*a*) Man giesst bei geöffnetem Hahn in den Messcylinder so lange Wasser (besser Regen- oder destillirtes Wasser, als kalkhaltiges Brunnenwasser), bis dasselbe oben im Hahn angekommen ist, schliesst den Hahn und giesst das im Messcylinder befindliche Wasser bis zum Nullpunct ab.

*b*) Oder man füllt das geöffnete Instrument über die Hälfte voll**), saugt vermittelst der Saugröhre am Seitencanal des Hahns das Wasser bis zu diesem herauf, schliesst und regulirt das über den Nullpunct im Messcylinder gehende Wasser.

Um das Instrument *gänzlich zu entleeren*, kommt man durch Abschraubung seines Verbindungsrohrs schneller***) zum Zweck, als wenn man aus dem geöffneten Instrument durch beide Cylinder das Wasser in ein geräumiges Gefäss ablaufen lässt.

3. *Einlassung†) von einem zu untersuchenden Gas und Messung des eingelassenen.*

Ist der Verpuffer mit Sperrwasser gefüllt, so dass dasselbe bis zum Nullpunct der Scale am Messcylinder geht, so kann

*) Das beschriebene Instrument fasst gegen 32 rh. Cubikz., was etwas über 1 Schoppen würtemb. Maasverhältniss ausmacht.

**) Das beschriebene Instrument bis zum 73°,5, indem beim Heraufsaugen des Wassers alsdann dieses bei dem Nullpunct stehen bleibt.

***) Ein kleiner Hahn oder Zapfen am untersten Theil des Verbindungsrohrs dürfte am bequemsten sein.

†) Bei Einlassung von Gasen aus einem Transporteur vermittelst *Ansatzrohrs* (Fig. 6.) bediene ich mich, statt einer angekitteten Glasröhre, eines dünnen *Zinnrohrs* (mit Schraube), indem dieses als biegsam sich für Verbindungen nach jeder beliebigen Richtung anpasst.

*jedes permanente Gas* (Luftart), *das von Wasser nicht absorbirt wird*, wie z. B. die atmosphärische Luft, das Kohlenoxydgas, die permanenten Kohlenwasserstoffgase u. s. f. durch eine von den beiden Oeffnungen des Hahnschlüssels, also durch den senkrechten Canal oder den Seitencanal in beliebiger Menge *eingelassen* werden, *sobald* nur *der Hahnschlüssel* entweder *horizontal oder senkrecht*, Fig. 2. erste Stellung, gestellt ward. Denn, sobald einer von diesen Canälen geöffnet wird, so hört das Gleichgewicht zwischen der Wassersäule im Verpuffer und der von dem Messcylinder aus darauf drückenden atmosphärischen Luft auf und die Wassersäule erhebt sich im Messcylinder mit einer Geschwindigkeit, die von der Stärke des auf die Wassersäule drückenden Gases abhängt.

Gesetzt nun, das einzulassende Gas sei die *atmosphärische Luft*, so *tritt* diese *von selbst* durch eine von den beiden Oeffnungen zur Wassersäule *ein* und treibt diese in den Messcylinder mit abnehmender Geschwindigkeit bis zu einer Höhe, welche der Höhe der Wassersäule im Verpuffer gleich ist (Niveau).

Ist aber das einzulassende *Gas irgend ein anderes*, das entweder aus einem Gasentwicklungsgefäss, oder aus einem Gasometer, oder aus einer Blase herbeigeführt werden soll, so wird in den beiden ersten Fällen das Gasleitungsrohr mit einer von den beiden Oeffnungen (am besten mit der Seitenöffnung durch das Ansatzrohr *), Fig. 6., wegen des in der Folge hereinzulassenden Detonirgases vermittelst einer Blase) in luftdichte Verbindung gesetzt, im letzten Fall aber die Blase mit ihrem Hahn oben aufgeschraubt **) und in allen 3 Fällen *treibt* alsdann das bei seiner Entwicklung oder durch Druck (des Wassers im Gasometer, oder auf die Blase mit der Hand) herbeikommende Gas *die Wassersäule um so schneller und um so höher in*

*) Mit diesem Ansatzrohr ist das Leitungsrohr durch eine Cautschukröhre zu verbinden.

**) Sollte irgend ein Gas, wie z. B. *Sumpfgas*, aus dem Wasser unmittelbar in den Verpuffer kommen, so wäre das Verbindungsrohr (Fig. 1. b.) abzuschrauben, der geschlossene Verpuffer mit Wasser zu füllen und das vom Boden des Sumpfs heraufkommende Gas vermittelst eines Trichters unter dem Wasser in den Verpuffer zu bringen. — Ebenso wäre bei einem Gas zu verfahren, das aus einer blossen Flasche in den Verpuffer übergetragen werden müsste.

*den Messcylinder, je stärker und je daurender der angewandte Druck ist.* Hört aber dieser Druck auf, oder verschliesst man den Eingangscanal durch Umdrehung des Schlüssels um 45°, so bleibt die Wassersäule im Messcylinder stehen und *im Verpuffer* selbst ist *so viel Gas* angekommen, *als das Wasser im Messcylinder* vom Nullpunct an bis zu irgend einem Grad der Scale *gestiegen ist.*

Diese Gleichheit des Gasvolumens im Verpuffer und des Volumens der Wassersäule im Messcylinder gilt auch bei der *atmosphärischen Luft*, mag die Wassersäule im Messcylinder bis zum Niveau (der Wassersäule im Verpuffer), oder darunter gebracht worden sein.

Gesetzt also z. B., man habe von atmosphärischer Luft, oder von einem andern Gas auf irgend eine Weise so viel in den mit Wasser angefüllten Verpuffer eingelassen, dass dieses in dem Messcylinder vom Nullpunct an auf den 6ten Cubikzoll gestiegen wäre, so wären in den Verpuffer selbst 6 Cubikzoll Gas gekommen, oder, das Wasser sei bis zum 10ten Cubikzoll der Scale gestiegen, so wäre daraus zu schliessen, dass der Verpuffer 10 gleiche Volumina Gas aufgenommen hätte.

Allerdings steht in *jenem Fall* (bei 6 Cubikzoll Wassers im Messcylinder) das Wasser im Verpuffer höher als im Messcylinder und das Gas ist daher daselbst einem *geringern Druck* ausgesetzt, als wenn das Wasser im Messcylinder der Höhe des Wassers im Verpuffer gegenüber stände (weil die höhere Wassersäule im Verpuffer schwerer ist als die gleichhohe Portion von Luftsäule im Messcylinder); im *zweiten Fall* aber (bei 10 Cubikzoll Wasser im Messcylinder) findet umgekehrt wegen des niederen Wasserstands im Verpuffer ein *stärkerer Druck* auf sein Gas Statt, als wenn beide Wassersäulen in den Cylindern gleich hoch ständen. In *jenem* Fall ist also das Gas *weniger dicht* und in *diesem* dichter, als es bei gleichhohem Wasserstand (Niveau) wäre, und es ist folglich in jenem Fall *verhältnissmässig* ein *grösseres Gasvolumen*, im letztern Fall aber ein *kleineres Gasvolumen*, als die Wassersäule (vom Nullpunct an gerechnet) im Messcylinder anzeigt. Dessen ungeachtet *entspricht das Wasservolumen des Messcylinders genau dem Gasvolumen des Verpuffers, in so fern es* sich zunächst nur davon handelt, ob *Letzteres*, an sich und ohne alle Rücksicht auf den

dabei Statt findenden Druck, *seinem Volumen nach durch die Höhe der Wassersäule im Messcylinder angezeigt* werde und nicht davon, ob das dadurch angezeigte Gasvolumen bei den gegebenen Umständen (wenn das Wasser in dem einen Cylinder höher als in dem andern steht) grösser oder kleiner ist, als es dann sein würde, wenn die Wassersäulen in beiden Cylindern gleich hoch ständen, noch davon, ob der in dem Messcylinder gegebene Wasserstand, welcher zur Anzeige des im Verpuffer unsichtbar vorhandenen Gasvolumens dient, derjenige sei, welcher bei einem gewissen Thermometer- und Barometerstand der äussern auf das Gas im Verpuffer einwirkenden Luft, als normalen Stand zu gelten hat, also kurz: weder von den aërostatischen, noch thermometrisch-barometrischen Verhältnissen des Gases, welche allerdings ihre Correctionen erfordern, aber erst in einem der folgenden Paragraphen (§. 7. Correctionen des im Messcylinder gegebenen Gasvolumens) zur Sprache kommen werden.

4) *Einlassung des Detonirgases.*

Das Gas, das zur Verpuffung irgend eines zu untersuchenden Gases (einfachen oder gemengten) gebraucht wird, ist bekanntlich entweder Wasserstoffgas, oder Sauerstoffgas, oder beides zugleich (Knallgas).

*a*) Das *Wasserstoffgas*, das in das Instrument einzuleiten ist, soll immer sowohl von eingemischter atmosphärischer Luft, als von andern eingemengten Gasen rein sein; es ist daher bei irgend einer Einleitungsweise dafür zu sorgen, dass das entwickelte Gas 1) von reinem Zink aus der wässrigen Säure entbunden werde, oder dass ein durch unreines Zink erhaltenes Gas vor seiner Einleitung in das Instrument durch Aetzlauge (oder Alkohol) gereinigt werde; 2) dass die atmosphärische Luft des Entbindungsgefässes vor der Einlassung des Wasserstoffgases entfernt werde, und 3) dass bei der Entbindung des Gases aus der Salzsäure keine sauren Dämpfe mit ihm in das Instrument übergehen und dasselbe verunreinigen können. Seine Einleitung selbst aber kann entweder seitwärts (durch die Seitenröhre, Fig. 1. 2. e., des Hahns), oder von oben her (durch die obere Schraubenöffnung des Hahns), sei es vermittelst einer Blase, oder vermittelst des bei I. B. c. 2. angegebenen

doppeltkammerigen Glascylinders (Wasserstoffentwicklungsinstrument) geschehen, und man verfährt bei diesen dreierlei Einleitungsweisen auf folgende Art:

1) Lässt man das Wasserstoffgas durch *die Seitenröhre des Hahns* (Fig. 1. e.) in den Verpuffer gehen, so gebraucht man hierzu reines (sublimirtes) Zink, ein etwas langhalsiges Glasfläschchen, das bis auf $1/3$ seines Raums mit wässriger Salzsäure gefüllt wird und die Saugröhre (Fig. 3.) verbindet das Glasrohr der letztern mit dem Fläschchen luftdicht vermittelst eines Korkpfropfs. Ist die Gasentwicklung im Fläschchen so weit vorgeschritten, dass das Wasserstoffgas aus der Saugröhre die atmosphärische Luft ausgetrieben hat (was nach ein paar Minuten als geschehen angenommen werden kann, wenn nach Auflegung des Fingers auf den metallenen Ausgang der Röhre und seiner Wiederentfernung das ausströmende Gas einen Ton hervorbringt), so passt man die Saugröhre auf die Seitenröhre *) des Hahns fest an und öffnet alsbald diesen. Geht die Gasentwicklung auch rasch fort, so schlagen sich die salzsauren Dämpfe, welche das Gas begleiten, doch an den Wandungen des langen Fläschchenhalses und der Saugröhre wieder nieder und kommen in das Fläschchen zurück. Soll die Gaseinleitung aufhören, so schliesst man den Hahn, zieht die Saugröhre mit ihrem Fläschchen zurück, trennt jene von diesem und giesst die Säure ab, um der Gasentbindung ein Ende zu machen.

2) Will man aber das Gas aus einer *Blase* (thierischer oder Cautschukblase) einleiten, so muss diese vor dem Anfüllen mit Wasserstoffgas so viel als möglich nach Oeffnung ihres daran gut befestigten Hahns durch Zusammendrücken von atmosphärischer Luft befreit, und, damit die noch restirende vollends herauskomme, eine bereits eingelassene Portion von Wasserstoffgas wieder herausgedrückt werden, ehe man die Blase ganz damit anfüllt. Um aber diese Anfüllung mit reinem Wasserstoffgas zu bewerkstelligen, setzt man den geschlossenen Hahn der Blase entweder unmittelbar auf eine mit reinem Zink

*) Eben deswegen muss diese Seitenröhre nicht gegen den Messcylinder, sondern *neben* ihm vorbei gerichtet sein; was daher beim Aufschrauben des Metallcylinders auf sein Verbindungsrohr zu reguliren ist.

versehene Flasche nach Entfernung ihrer atmosphärischen Luft luftdicht ein, oder, wenn das gebrauchte Zink ungereinigtes ist, auf eine tubulirte Flasche, die mit Aetzlauge beinahe gefüllt und durch ein Leitungsrohr, das von ihrem Boden aus läuft, mit der Entwicklungsflasche luftdicht verbunden ist. Der Vortheil dieser Einleitungsweise des Gases in den Verpuffer, wobei der Blasenhahn auf die Schraube des letztern eingeschraubt wird, besteht darin, dass man auf diese Art mit einer bedeutenden Quantität von reinem Wasserstoffgas versehen ist, deren beliebige Einlassung in den Verpuffer nur ein Oeffnen und Schliessen des Blasenhahns erfordert. Damit jedoch aus dem Verpuffer von seinem Gas, welches dem Gegendruck des Wassers im Messcylinder ausgesetzt ist, kein Theil in die Blase heraufkomme, so ist die Vorsicht zu gebrauchen, dass man *zuerst den Blasenhahn öffne* und die Blase mit der einen Hand etwas zusammendrücke*), *ehe man den Hahn des Verpuffers öffnet*, um dem Wasserstoffgas den Eintritt zu ihm zu gestatten.

3) Ist man mit einem *doppelkammerigen zur Entwicklung und Reinigung des Wasserstoffgases* (Wasserstoffcylinder) *bestimmten Cylinder* versehen, so lässt man, nach seiner Aufschraubung auf den Verpuffer, zuerst durch Herabsenkung der Zinkstange in die Säure Wasserstoffgas sich entwickeln und öffnet den Hahn des Verpuffers so, dass mit dem Wasserstoffgas zugleich die atmosphärische Luft der beiden Kammern durch die Seitenröhre (Fig. 2. e. vierte Stellung) abgehen kann**), was nach einigen Minuten geschehen ist, dreht hierauf den Hahn so, dass sein Schlüssel in die horizontale Stellung (Fig. 2. dritte Stellung) kommt, wobei jetzt das Gas nach seiner Reinigung in den Verpuffer übergeht und zieht die Zinkstange

*) Bei einer Cautschukblase ist diese Zusammendrückung mit der Hand, so lange sie noch ausgespannt ist, überflüssig, da sie vermöge ihrer contractilen Elasticität sich alsdann selbst zusammenzieht und ihr Gas heraustreibt (was bei thierischen Blasen nur bei stark angefülltem feuchtem Zustand der Fall ist).

**) Bei eudriometrischen Versuchen lässt man von dem Gas in den Verpuffer selbst etwas mehr gehen, als der Luftraum des Wasserstoffcylinders beträgt und das Aufgenommene wieder durch die Seitenröhre abgehen.

erst dann wieder aus der Säure heraus, wenn in den Verpuffer kein Gas mehr eingeleitet werden soll und also der Hahnschlüssel die Stellung im Winkel (Fig. 2. zweite Stellung) als Schlussstellung erhalten hat. Denn, würde die Zinkstange schon vor der Schliessung des Hahns zurückgezogen und daher die Gasentwicklung nachlassen oder ganz aufhören, so könnte von dem Verpuffer aus das nunmehr einem geringern Gegendruck von obenher ausgesetzte Gas wenigstens zum Theil in dem Wasserstoffcylinder heranftreten. Bei wiederhohlten Einlassungen des Wasserstoffgases wird der Hahnschlüssel nur wieder in seine horizontale Stellung gebracht, indem jetzt keine atmosphärische Luft mehr wegzuleiten ist.

*b*) Das *Sauerstoffgas*, das nicht unmittelbar bei seiner Bereitung, wie das Wasserstoffgas, in den Verpuffer geleitet werden kann, sondern in irgend einem Gefäss, am besten in einem Transporteur *) oder in einer mit einem Hahn versehenen Blase als schon zubereitet aufbewahrt sein muss, lässt sich in jenem Fall vermittelst des Ansatzrohrs (Fig. 6.) durch die Seitenröhre, und im letzeren Fall von oben her in den Verpuffer einleiten. Da übrigens das Sauerstoffgas theils schon ursprünglich, theils durch sein Sperrwasser, theils auch während seines Gebrauchs mehr oder weniger verunreinigt sein kann, so ist vor seiner Anwendung bei Versuchen seine *Prüfung mit reinem Wasserstoffgas* (in Bezug auf eingemengtes Stickgas) sehr zu empfehlen, dabei aber Letzteres nach dem schwererern Sauerstoffgas in den Verpuffer einzulassen; und wenn diesem ein kohlenhaltiges Gas, als z. B. ölgebendes Kohlenwasserstoff, beigemengt sein sollte, so müsste seine *Prüfung nach* einer der von mir in Baumgärtner's Zeitschrift der Physik u. s. w. **) aus einander gesetzten *Formeln* geschehen.

*c*) Wird, um bei zu kleiner Quantität von einem Gemenge eine Verpuffung hervorzubringen, eine Mischung von *Wasserstoffgas und Sauerstoffgas*, das vielleicht Knallgas sein kann, eingelassen, so versteht es sich von selbst, dass man das Verhältniss dieser Gase in der Mischung durch ihre Verpuffung in dem Instrument bestimmen muss, ehe man von der Mischung

*) S. Dingler's polyt. Journal. LX. H. 3.

**) S. B. IV. H. 4.

selbst zur Untersuchung eines gegebenen Gasgemengs Gebrauch macht.

5. *Detonation des Gasgemengs mit dem kleinen elektrischen Apparat.*

Da das Instrument vermöge seiner Einrichtung von Aussen her durchaus nicht vom Wasser benetzt wird, wie es bei den gewöhnlichen Eudiometern der Fall ist, indem diese in einer Wasserwanne gefüllt werden, so entsteht zwar von Aussen her nicht leicht ein Hinderniss der elektrischen Entzündung vermittelst des angegebenen Apparats (ausser, es sei etwa der Leitungsdrath mit Staub bedeckt, oder rostig geworden), aber die Detonation kann theils bei fehlerhafter Verkittung des elektrischen Leiters, oder bei unrichtiger Schlagweite des innen am Deckel gekrümmten Draths, oder bei entstandenem Rost an dieser Stelle, theils auch aus Mangel einer gehörigen Mischung des Detonirgases mit dem zu untersuchenden Gas misslingen. Es ist daher *vor Einlassung beiderlei Gase in den Verpuffer der elektrische Zustand seines Deckels* auf die Art *zu prüfen*, wie es bereits bei II. A. 1. angegeben worden ist, und dann erst, wenn man sich des richtigen Zustands des elektrischen Entladers versichert hat, das zu untersuchende Gas nebst dem hierauf folgenden Detonirgas in den Verpuffer einzulassen. Damit aber, bei Aufsetzung der geladenen kleinen Flasche auf den Knopf des Entladers während Anlegung der andern Hand an den Deckel des Instruments oder an seinen metallenen Cylinder, die Detonation nicht misslinge, so ist *das Instrument* noch vor dem wirklichen Detonationsversuch vermittelst leichter Bewegung hin- und her *zu schütteln*, damit das Detonirgas, als das zuletzt eingeführte Gas, nicht für sich in der Nähe des Entladers bleiben kann, sondern an dieser Stelle mit dem zu untersuchenden Gas gemischt werde und eine Entzündung eintrete; oder, wenn man diesen Zweck nicht durch solche Bewegungen beschleunigen will, so muss einige Minuten gewartet werden, bis die nöthige Mischung der beiden Gase von selbst eingetreten ist.

Sollen die Verpuffungsversuche in einem eingeschlossenen feuchten Raum, als z. B. in einem Zimmer bei feuchter Luftbeschaffenheit geschehen; so kann allerdings schon die *Ladung der*

*Flasche* bis zu gehöriger Stärke misslingen, und ebenso, wenn die Temperatur der Luft nur einige Grade über dem Gefrierpuncte steht. Es kann jedoch im ersten Fall die nöthige Ladung der Flasche erhalten werden, wenn man die Reibung der Elektrisirstange an irgend einer Oeffnung des gegebenen Raums (z. B. am offenen Fenster) vornimmt, und was den zweiten Fall betrifft, so kann man durch längeres Reiben der Stange (und besonders der Siegellackstange) doch oft auch noch seinen Zweck erreichen, wenn anders die Lufttemperatur nicht zu niedrig ist. Mein Apparat wenigstens brachte in einem feuchten Garten bei 6° R. noch gute Wirkung hervor.

### 6. *Absorption der Kohlensäure bei Verpuffung kohlenstoffhaltiger Gase.*

Hat man in den Verpuffer kohlenstoffhaltige Gase (Kohlenwasserstoffgase, oder Kohlenoxydgas) gebracht und sie mit Sauerstoffgas detonirt, so ist nach beobachtetem Wasserstand im Messcylinder und in der Correctionsröhre, S. I. B. f., Fig. 5, die entstandene *Kohlensäure* alsbald (damit sie nicht durch längere Berührung mit dem Sperrwasser schon von diesem eingesaugt*) werde) zu *absorbiren* und zwar auf folgende Weise:

Auf den noch geschlossenen Hahn des Verpuffers wird der (bei I. B. c. angegebene)**) Absorptionscylinder aufgeschraubt, mit Aetzlauge bis in die Nähe seines Pfropfs gefüllt, dieser luftdicht eingefügt und der graduirte Laugenrecipient unter die herausragende Glasröhre gestellt. Hierauf wird in den Messcylinder Wasser gegossen und zwar wenigstens bis zu einem Punct seiner 2—3 Zoll hohen Eingiessröhre, welcher dem Boden von dem Absorptionscylinder gegenüber steht. Indem man nun mit der einen Hand immer bereit ist, aus einem Gefäss in den Messcylinder Wasser nachzugiessen, öffnet man den Hahn horizontal, um das bei der Verpuffung entstandene kohlensaure Gas in die Lauge einzulassen und giesst, während das Wasser des Messcylinders mehr oder weniger stark sinkt, immer Wasser nach, bis vom Verpuffer aus keine Gasblasen mehr in den Absorp-

*) Ist der Verpuffer innen gut überfirnisst, so kann man zur Vermeidung des Einsaugens von Kohlensäure dem Sperrwasser etwas Schwefelsäure beimischen.

**) S. d. folg. Aufsatz.

tionscylinder gelangen und die Aetzlauge darin noch nicht unter die Oeffnung der herabgehenden Leitungsröhre gekommen ist. Nähert sich die Flüssigkeit dieser Oeffnung, während immer noch Gasblasen eintreten, so wird der Hahn geschlossen, die im Recipienten erhaltene Lauge nach ihrer Messung wieder in den Absorptionscylinder gebracht, die Leitungsröhre eingesetzt, in den Messcylinder Wasser nachgegossen und der Hahn wieder geöffnet. Bleibt nun das nachgegossene Wasser in der Aufgussröhre des Messcylinders dem Boden vom Absorptionscylinder gegenüber stehen; so ist, da jetzt das Wasser im Verpuffer selbst angekommen ist und sich mit dem Wasser der Aufgussröhre ins Gleichgewicht gesetzt hat, — Alles, sowohl das absorbirte, als das nicht-absorbirte Gas aus dem Verpuffer übergegangen und die Absorptionsoperation vollendet. Dann hat man, um zu erfahren, wie viel Gas absorbirt worden ist und wie viel Kohlensäure also entstanden war, nur die Cubikzolltheile der im Recipienten erhaltenen Lauge von den Cubikzolltheilen der vor der Absorption im Messcylinder angezeigten Gasmenge abzuziehen, da diese aus absorbirbarem und aus nicht-absorbirbarem Gas bestand. Nach dem Versuch und nach Abnahme des Recipienten und der Leitungsröhre wird der Absorptionscylinder durch Umkehrung des Instruments, so lang er noch auf dem geschlossenen Hahn sitzt, entleert.

7) *Correctionen der im Messcylinder angezeigten Gasvolumina.*

Sobald irgend ein Gas in den Verpuffer gekommen ist, oder sich noch nach einer Detonation darin befindet, so steht das Wasser in beiden Cylindern selten gleich hoch (Niveau), sondern gewöhnlich in dem einen höher als in dem andern (wie schon bei II. A. 3. bemerkt worden ist) und es ist daher das im Verpuffer eingeschlossene Gas einem entweder zu hohen oder zu niedern Druck der Atmosphäre ausgesetzt, als bei gleich hohem Wasserstand in beiden Cylindern der Fall wäre. Diese *erste abweichende Ausdehnung* des Gases muss demnach, wenn man bei genauen Versuchen seine beim Niveau Statt findende Ausdehnung oder Grösse wissen will, corrigirt werden. Ausserdem findet aber noch eine *zweite Abweichung* des vorhandenen Gasvolumens (wie bei allen in irgend einem Raume gegebenen Gasen) von seiner wahren Grösse Statt, die sich auf

die äussere Temperatur, auf den Barometerstand und auf die Tension der Dämpfe bezieht und gleichfalls corrigirt werden muss. Es sind folglich zweierlei Correctionen*) des Gasvolumens zu machen und zwar eine in Bezug auf das Niveau (aërostatische Correction) und die andere in Bezug auf den Thermometer, Barometer und Tension (man kann sie barometrische heissen).

α) *Correction oder Reduction in Bezug auf das Niveau* (Niveau's-Correction oder aërostatische.)

Bei einem in Glas eingeschlossenen Gas, dessen Cylinder in einer Wasserwanne auf- und niedergetaucht werden kann, geschieht die Niveau's-Correction bekanntlich dadurch, dass der Glascylinder im Fall seines höhern Wasserstands niedergetaucht, im Fall seines niederen Wasserstands aber so weit heraufgehoben wird, bis das Wasser in ihm und ausser ihm gleich hoch steht. Dieses oder ein ähnliches mechanisches Correctionsmittel kann aber bei diesem Verpuffungsinstrument nicht angewandt werden, da man den Wasserstand im Verpuffer nicht sieht und daher nicht weiss **), wie viel Wasser in dem Messcylinder mehr eingebracht oder davon weggenommen werden muss, um in beiden Cylindern ein Niveau hervorzubringen; es muss daher die geforderte Correction auf andere Weise und zwar vermittelst der *Berechnungsformeln*, die in Baumgartner's Zeitschrift f. Physik ***) angegeben sind, bewerkstelligt werden. Der dabei ausgeführten Anleitung dieser Correction zu Folge muss also:

1) Die Niveau's-Differenz in beiden Cylindern (bei höherem Wasserstand im Verpuffer = D und bei niederem = D') gesucht werden, was

*) Da diese zweierlei Correctionen *bei jedem Gaszustand im Verpuffer* theils von dem Wasserstand im Messcylinder, theils vom Zustand der äussern Luft (Barometer und Thermometer) auszugehen haben, so versteht sich von selbst, dass bei jedem Gas, das in den Verpuffer kommt, oder zurückbleibt, *jene zweierlei Zustände* (der aërostatische und barometrische) *notirt* werden müssen.

**) Wäre der Verpuffer ein Glascylinder und also der Wasserstand in ihm sichtbar, so würde im Fall des höhern Stands darin durch Zuguss von Wasser in den Messcylinder, im Fall des niedereren Stands aber durch Herausnahme von Wasser aus Letzterem das ververlangte Niveau hervorgebracht werden.

***) S. B. V. H. 1.

*aa*) in Bezug auf den Nullpunct des Messcylinders vermittelst der Formeln*):

$$D = LO - (ho + \frac{ho \cdot c}{C}), \text{ da } D = xh \text{ u. } Lx = \frac{ho \cdot c}{C} \text{ ist,}$$

und $D' = -LO + (h'o + \frac{h'o \cdot c}{C})$, da $D' = x'h' = Lx' - Lh'$, aber $Lx' = \frac{h'o \cdot c}{C}$ u. $Lh' = LO - h'o$,

worin LO die Zolllänge des Messcylinders, ho und h'o die Zollhöhen**) des Wasserstands über dem Nullpunct und c, C die Cubikinhalte des Messcylinders und des Verpuffers bei gleicher Höhe bezeichnen, geschehen kann.

*) *Beweise der Formeln* (S. Fig. 8.).

*aa*) $D = LO - (ho + \frac{ho \cdot c}{C})$.

Während im geschlossenen Cylinder das eingelassene Gas bis V, also bis zu einer Höhe herabgehe, welche im offenen Glascylinder durch x bezeichnet werde, so steige das Wasser bei letzterm Cylinder von dem Nullpunct o an bis zu h und die Niveau's-Differenz D sei demnach $= xh$. Nun ist alsdann $xh = LO - (ho + Lx)$. Aber Lx ist = der Höhe der Luftsäule V, welche sich zur Höhe der Wassersäule ho verhält, wie $c : C$, d. h. wie der Cubikinhalt des Messcylinders zum Cubikinhalt des geschlossenen Cylinders von grösserem Durchmesser, aber bei gleicher Höhe betrachtet; es ist also $Lx : ho = c : C$, demnach $Lx = \frac{ho \cdot c}{C}$ und folglich $D = x\,h = LO - (ho + \frac{ho \cdot c}{C})$.

Auf ähnliche Art erweist sich auch, dass $Lx' = \frac{h'o \cdot c}{C}$ und folglich $D' = -LO + (h'o = \frac{h'o \cdot c}{C})$ ist.

*bb*) $D = Nh + \frac{Nh \cdot c}{C}$.

Wenn (wie im Vorhergehenden) die Luftsäule im geschlossenen Cylinder bis V geht, während das Wasser im Messcylinder bis h gestiegen ist, so ist $D = xh = Nh + Nx$. Aber Nx ist $= LN - Lx = LN - \frac{ho \cdot c}{C}$ (nach aa) und demnach, da $LN : NO = c : C$, also $LN = \frac{NO \cdot c}{C}$ ist, $Nx = \frac{NO \cdot c}{C} - \frac{ho \cdot c}{C} = \frac{(NO - ho) c}{C} = \frac{Nh \cdot c}{C}$. Folglich ist $D = xh = Nh + \frac{Nh \cdot c}{C}$.

Auf gleiche Art erweist sich auch, dass $D' = Nh + \frac{Nh' \cdot c}{C}$ ist.

**) Nicht die Grade der Cubikeintheilung.

*bb*) oder in Bezug auf irgend ein bestimmtes Niveau in beiden Cylindern vermittelst der Formeln sich finden lässt:

$$D = Nh + \frac{Nh.c}{C} = Nh(1+9), \text{ wenn } \frac{c}{C} = 9 \text{ gesetzt wird,}$$

und $D' = Nh' + \frac{Nh'.c}{C} = Nh'(1+9)$,

worin Nh die Zollentfernung des niederen Wasserstands im Messcylinder vom bestimmten Niveau = N, Nh' aber die Zollentfernung des höheren Wasserstands bezeichnen.

2) Ist alsdann das zu corrigirende Gasvolumen = V im Fall des niederern Wasserstands im Messcylinder durch die Formel $\overset{+}{V} = V(\frac{393,6 - D}{393,6})$,

im Fall des höheren Stands (und daher des niederem im Verpuffer) durch die Formel $\overset{+}{V} = V\ (\frac{393,6 + D'}{393,6})$,

worin $\overset{+}{V}$ das corrigirte oder reducirte Gasvolumen bezeichnet, aufzusuchen.

3) Das Volumen, das bei der Detonation der zusammengebrachten Gasvolumina ($\acute{V}$ und V) verschwand, ist corrigirt

$$= \overset{+}{V} - \overset{+}{V} = \acute{V} - \frac{\acute{V}D'}{393,6} - V + \frac{VD}{393,6} = (\acute{V} - V) + \frac{\acute{V}D' + VD}{393,6}$$

$$= (\acute{V} - V) + \frac{(1+9)}{393,6}(\acute{V}.Nh' + V.Nh) \text{ und wenn } 9 = 0,717 \text{ ist,}$$

$$= (\acute{V} - V) + 0,00436(\acute{V}.Nh' + V.Nh).$$

*Anmerkungen.* 1) Da beim beschriebenen Instrument $\frac{c}{C} = \frac{2,15}{3,0} = 0,717$ ist,

so ist $D = Nh + Nh.0,717$ und da $V(\frac{393,6}{393,6}) = V$ ist,

so ist $\overset{+}{V} = V - V(\frac{Nh + Nh.0,717}{393,6.})$, also, da $V(Nh + Nh.0,717) = V.Nh(1 + 0,717)$,

$$= V - V.Nh.\frac{1,717}{393,6.} = V - V.Nh.0,00436$$

und $\overset{+}{V} = \acute{V} + \acute{V}.Nh.\frac{1,717}{393,6.}$ (Im Fall des höheren Wasserstands).

2) Würden die Cubikinhalte der beiden Cylinder gleich sein bei derselben Höhe, also $c = C$, so wäre $D = Nh + Nh . 1 = 2 Nh$ und daher, da $\frac{2,0}{393,6} = 0,00508$ ist, $\overset{+}{V} = V - V . Nh . 0,00508$.

*β. Correction in Bezug auf den Thermometer, Barometer und Tension* (barometrische Correction).

Mag ein in dem Verpuffer eingeschlossenes Gas, oder vielmehr die dasselbe begrenzende Wasserfläche mit der im Messcylinder gegebenen Wasserfläche im Niveau stehen, oder ist das Volumen des eingeschlossenen Gases erst (nach dem vorhergehenden) in Bezug auf ein solches Niveau bestimmt worden, so ist jedenfalls, wenigstens für genaue Bestimmungen, das auf sein Niveau reducirte Gasvolumen noch barometrisch zu corrigiren, was am leichtesten vermittelst Beobachtung des Gaszustandes in einer *Normal- oder Correctionsröhre*, Fig. 5. S. I. B. f., nach der daselbst angegebenen *Formel*, oder *Regel* geschehen kann.

Was übrigens das Volumen des durch eine Detonation verschwundenen Gases betrifft, so kann dieses gleichsam als ein im Instrument vorher gegebenes Gasvolumen nur dann unmittelbar nach jener Regel barometrisch*) corrigirt werden, wenn zwischen der aërostatischen Correction des ersten und zweiten Wasserstands keine lange Zeit verstrichen und der barometrische Zustand bei beiden derselbe geblieben ist. Im entgegengesetzten Fall aber muss zuerst das auf sein Niveau reducirte Gasvolumen vor der Detonation, dann das von der Detonation restirende und gleichfalls aërostatisch reducirte Gasvolumen barometrisch corrigirt und endlich erst das letztere barometrisch corrigirte vor dem erstern abgezogen werden.

## B. *Besonderer Gebrauch des Verpuffungsinstruments.*

(Eudiometrischer Gebrauch.)

Bei Anwendung des Verpuffungsinstruments auf *Untersuchung der atmosphärischen Luft*, welche bei senkrechter Stellung des Hahns durch die Seitenröhre von selbst in den Ver-

*) D. h., man hat nur den Unterschied der beiden aërostatisch corrigirten Gase barometrisch zu corrigiren.

puffer strömt, sobald dieser mit Wasser angefüllt ist und das Wasser in dem Messcylinder bei 0 oder wenigstens tiefer, als im Verpuffer selbst steht, ist das Verfahren ganz einfach folgendes:

1) Man *füllt* den Verpuffer von dem Messcylinder aus durch Heraufsaugung des Wassers vermittelst der Saugröhre so weit, bis oben das *Wasser* in ihr angekommen ist, schliesst den Hahn und giesst alles Wasser, das noch im Messcylinder über 0 steht, heraus.

2) Nun öffnet man den Hahn, indem man seinen Schlüssel nach dem dabei angebrachten Zeichen senkrecht stellt und lässt die *atmosphärische Luft* durch die Seitenröhre so lange hereinströmen als nöthig ist, um irgend eine gewisse Anzahl Cubikzoll Luft in den Verpuffer zu bringen, was an dem Wasserstand des graduirten Messcylinders gesehen werden kann.

3) Nach Schliessung des Hahns (durch Umdrehung um 45°) bringt man irgend eine von den dreierlei Vorrichtungen (II. A. 4. a.) in Verbindung mit der Seitenröhre des Hahns oder mit seiner obern Schraube, wodurch *Wasserstoffgas* eintreten kann, leitet davon so viel ein, als nöthig ist (etwas über die Hälfte von der eingelassenen atmosphärischen Luft) und schliesst den Hahn.

4) Hat man die Volumina beider so zusammengebrachter Gase an dem Messcylinder genau bemerkt, so ladet man die kleine elektrische Flasche und *detonirt*, lässt das Instrument, dessen metallener Cylinder dadurch fühlbar warm geworden ist, ohne einen merklichen Stoss erhalten zu haben, erkalten und bemerkt genau den nunmehr eingetretenen Wasserstand, dessen Unterschied von dem vorher (nach der Beimischung des Wasserstoffgases) gegebenen Wasserstand den entstandenen Gasverlust anzeigt.

5) Um nun denselben Versuch, der in einigen Minuten geschehen kann, so oft man will, oder so lange als der Vorrath von Wasserstoffgas vorhanden ist, zu *wiederholen*, saugt man das Wasser nach Oeffnung des Hahns mit der Saugröhre in den Verpuffer herauf, lässt wieder atmosphärische Luft hereintreten, leitet wieder Wasserstoffgas ein und detonirt. Im Verlauf einer Stunde kann man auf diese Art, wenn man auch

jedes Mal nur 5—6 Cubikzoll atmosphärische Luft eingehen lässt, gegen 70—80 Cubikzoll davon zur Detonation bringen.

6) Hat man die Detonationen geendigt, so nimmt man die Mittelzahl von allen, zu derselben Quantität von atmosphärischer Luft eingeleiteten, Quantitäten des Wasserstoffs und eben so die Mittelzahl aller nach der Detonation eingetretenen Wasserstände *), *corrigirt* beide Volumina wenigstens aërostatisch (und wenn während der Versuche die äussere Luft sich sollte merklich verändert haben, auch barometrisch) und berechnet aus den corrigirten Volumina nach den bekannten Regeln den Gehalt der atmosphärischen Luft an Sauerstoffgas.

### *Beispiele.*

#### 1) Untersuchung der atmosphärischen Luft.

In den Verpuffer des Instruments sei atmosphärische Luft bis zum 50ten Grad (= 5 Cubikzoll) und hierauf Wasserstoffgas bis zum 80,7ten Grad, dann nach erfolgter Detonation, wo das Wasser bis zum 51,3ten Grad sank, wieder zu derselben Menge von atmosphärischer Luft Wasserstoffgas bis zum 79,8ten Grad, wo das Wasser auf den 50,0ten Grad sank, und so fort noch 5 Mal wiederholt **), so dass die Mittelzahl der 7 Mischungen von atmosphärischer Luft und Wasserstoffgas = 81,61 Grad (= V) und die Mittelzahl der restirenden 7 Wasserstände = 51,92 (= V) betrug. Es habe ferner der über dem

*) Der nach der Detonation eintretende Wasserstand zeigt das von der eingeleiteten Luft (atmosphärisches und Wasserstoffgas) rückständige Gasvolumen an.

**) Die Zahlen der wirklich vorgekommenen Versuche waren:

| | |
|---|---|
| 80,7 | 51,3 |
| 79,8 | 50,0 |
| 82,0 | 52,5 |
| 82,3 | 52,7 |
| 83,5 | 53,5 |
| 81,7 | 52,0 |
| 81,3 | 51,5 |
| 571,3 | 363,5 |
| 7 | 7 |
| = 81,61. | = 51,92. |

Niveau (73,5) im ersten Fall gemessene Wasserstand bei dem Messcylinder 0,89 rh. Zoll*) (=Nh'), und der unter diesem Niveau im zweiten Fall gemessene Wasserstand 2,37 rh. Zoll (=Nh) betragen, so ist, nach der bei A. 7. angegebenen Formel:

$\overset{+}{\acute{V}} - \overset{+}{V} = (\acute{V} - V) + 0{,}00436\,(\acute{V}\,.\,Nh' + V\,.\,Nh)$. Das *aërostatisch* corrigirte Volumen des nach den Mittelzahlen genommenen Gasverlustes $(\acute{V} - V)$, da $\acute{V}\,.\,Nh' = 81{,}61 \times 0{,}89 = 72{,}78$ und $V\,.\,Nh = 51{,}92 \times 2{,}37$, ihre Summe = 195,78 und ihr Product mit 0,00436 aber = 0,8536 ist,

$$\overset{+}{\acute{V}} - \overset{+}{V} = (81{,}61 - 51{,}92) + 0{,}85\ldots$$
$$= 29{,}69 \qquad + 0{,}85 = 30{,}54\ldots$$

Wären die obigen aërostatisch-corrigirten Gasvolumina ($\overset{+}{\acute{V}}$ und $\overset{+}{V}$) nicht die Resultate von 7 Detonationsversuchen, sondern das eine davon das Volumen nur von 5 Cubikzoll (oder vielmehr aërostatisch corrigirt = 49,44) atmosphärischer Luft mit 31,6 Graden Wasserstoffgas und das zweite (51,92 Grade) der Rückstand von der Detonation des ersten summarischen Volumens, die aber erst vielleicht nach einer Stunde vorgekommen, und hätte sich innerhalb dieser Zeit in der *Correctionsröhre* (Fig. 5.), deren Normalstand = 64° sei, das Wasser vom 58° bis zum 57° hinaufgezogen, so dass jenes rückständige Gas verhältnissmässig einen kleinern Raum einnahm, als bei einem Wasserstand der Correctionsröhe = 58° der Fall gewesen wäre, so *corrigirte* sich diese Abweichung *barometrisch* leicht nach folgender Proportion**): $57^{\circ} : 58^{\circ} = \overset{+}{V}(=51{,}92) : x\,(=52{,}8)$ und der Gasverlust, der aërostatisch-corrigirt = 30,54 war, würde barometrisch corrigirt = 81,61 — 52,80 = 28,81 sein.

*) Bei dem beschriebenen Instrument gehen auf 1 Grad des Messcylinders 0,11 rh. Zoll (nach der Höhe), also ist bei ihm überhaupt $Nh' = (\acute{V} - 73{,}5)\,0{,}11$ und $Nh = (73{,}5 - V)\,0{,}11$; folglich in den obigen Fällen Nh' = 0,892 und Nh = 2,37.

**) Nennt man die Grade an der Correctionsröhre nach den zu verschiedener Zeit angestellten Beobachtungen g und g', so heisst die Proportion: $g : g' = \overset{+}{V} : x$.

Allerdings könnte man in solchem Fall sowohl das eingeleitete Gas, als den Gasrest auf den Normalstand der Correctionsröhre (= 64°) reduciren, so dass man für das erste die corrigirte Zahl 90,05° und für das zweite die Zahl 58,29°, folglich für den Gasverlust die Zahl 31,76 (statt 28,81) bekäme; alsdann aber müsste auch das Volumen der eingeleiteten und aërostatisch corrigirten atmosphärischen Luft (= 49,44) noch barometrisch nach demselben Normalstand (= 64°) corrigirt werden, um vermittelst der daraus resultirenden Zahl (= 54,55°) die Sauerstoffprocente, welche nun hier, wie dort*) = 19,4 ausmachen würden, zu erhalten; was aber offenbar überflüssig ist, da es sich hier nicht von einer absoluten Sauerstoffquantität, sondern nur von einem gewissen Verhältniss dieses Gases zum Stickstoff bei irgend einem gegebenen Volumen der Luft handelt.

2) Untersuchung eines Gemengs aus Kohlenwasserstoffgas und atmosphärischer Luft.

Ein Gastransporteur enthielt ölgebendes Kohlenwasserstoffgas nebst atmosphärischer Luft und es sollte das Verhältniss der letztern dabei vermittelst Detonation und nachheriger Absorption der entstandenen Kohlensäure bestimmt werden. Zu diesem Zweck wurden zuerst 3 Cubikzoll von dem Gemenge in den Verpuffer geleitet, so dass das aufgenommene als aërostatisch corrigirt = 29,39 Grade betrug; hierauf kam Sauerstoffgas**) bis zum 108,1ten Grad hinzu und, da diese Zahl corrigirt = 109,84 ist, so betrug die wirkliche Menge des Sauerstoffgases = 109,84 − 29,39 = 80,45 Grade. Nun wurde detonirt und das Wasser blieb nach der Abkühlung im Messcylinder bei dem 71,5ten = corrigirten 71,42ten Grad stehen; es betrug also das nach der Detonation mit der entstandenen Kohlensäure zurückgebliebene Gasvolumen (unverbrauch-

*) Dort giebt die Proportion : $49{,}44 : \frac{28{,}81}{3} = 100 : y$, 19,4 p. C. Sauerstoff und hier die Proportion : $54{,}55 : \frac{31{,}76}{3} = 100 : z$, 19,395 p. C.

**) 1 Volumen ölgebendes Kohlenwasserstoffgas fordert 3 Volumen Sauerstoffgas zur vollständigen Detonation; da aber das untersuchte Kohlenwasserstoffgas nicht reines war, so wurde deswegen weniger als genau das dreifache Volumen Sauerstoffgas genommen.

ter Sauerstoff und atmosphärischer Luft) = 71,42 Grade. Als hierauf dieser Gasrückstand alsbald in die Lauge des Absorptionscylinders durch Eingiessung von Wasser in die Nachgiessröhre des Messcylinders (Fig. 1. g.) nach und nach übergeführt wurde, so hatte sich in der Messröhre ein Volumen Lauge von 33 Graden (die keiner Correction bedurften), als übergetreten gesammelt; dieses Laugenvolumen war demnach die nicht absorbirte atmosphärische Luft des Gemengs nebst dem von dem angewandten Sauerstoffgas noch übrig gebliebenen Antheil und die absorbirte Kohlensäure betrug = 71,42 — 33,00 = 38,42 Grade. Da aber 1 Volumen ölgebendes Kohlenwasserstoffgas sich bei der Detonation in 2 Volumina Kohlensäure verwandelt, so war das ölgebende Kohlenwasserstoffgas des Gemengs $= \frac{38,42}{2} = 19,21$ Grade und folglich die damit gemengte atmosphärische Luft = 29,39 — 19,21 = 10,18 Grade.

---

## II.

## *Beschreibung einiger pneumatischen Einrichtungen*

von

Prof. Zenneck, in Tübingen.

Mit Abbildungen auf Tab. II.

### I.

### *Beschreibung von ein paar bequemen Einrichtungen zur Entwicklung von Wasserstoffgas* (Wasserstoffentbindungsinstrumente.) Tab. II. F. 1. 2. 3.

Bei Bereitung von Wasserstoffgas vermittelst Zink und verdünnter Salzsäure will man theils nur so viel Gas entwickeln, als man zu irgend einem pneumatischen Versuch nöthig hat, theils das sich entwickelnde Gas zugleich von den Nebenbestandtheilen, die es begleiten, reinigen. Nun lässt sich der erste Zweck wohl durch Abgiessung der Flüssigkeit in ein anderes Gefäss und der zweite durch Einleitung des sich entwickelnden Gases in die Flüssigkeit eines Gefässes mit doppelter Oeffnung erreichen; aber in beiden Fällen muss die luftdichte Verbindung jedes Mal, wenn die Operation aufhören soll, aus einander genommen und, wenn sie wieder beginnen soll, wieder eingerichtet werden, was dann noch die Folge hat, dass

bei jeder erneuerten Gasentwicklung die atmosphärische Luft der Gefässe jedes Mal wieder entfernt werden muss, wenn sie nicht mit dem Wasserstoffgas übergehen soll; auch erfordern jene an sich einfach erscheinenden Einrichtungen doch hie und da wegen der Zuleitung des Gases an den Ort seiner Bestimmung noch Zurichtungen, die sich mit den gegebenen Raumsverhältnissen nicht gut vertragen, oder mit andern Nachtheilen verknüpft sind.

Man wird daher die genannten Zwecke nach folgenden zweierlei Einrichtungen auf eine bequemere Weise erreichen.

1) *Trichterapparat.* Tab. II. Fig. 1.

Bei einer tubulirten Flasche (*A*), die zur Gasentwicklung zu dienen hat, sitzt ein langröhriger Trichter (*B*) (wie bei den Platinlampen) in einer der beiden Tubulaturen (*a*) vermittelst eines Korkpfropfs*) luftdicht so weit, dass er beinahe auf den Boden des Gefässes reicht und trägt an seiner Spitze einen durchbohrten Pfropf (*b*), auf dem eine Rolle Zinkblech (*c*) um die Röhre herum gesetzt wird. Diese Zinkrolle ist so hoch, dass, wenn die saure Flüssigkeit bei geschlossener Einrichtung zur Gasentwicklung in den Trichter hinaufgetrieben wird, dieser sie alle aufnehmen kann, so lang als das Zink in ihr eingetaucht ist. Die andere Tubulatur (*d*) ist mit einem luftdicht eingefügten Hahn (*C*)**) versehen, der oben (*e*) eine Vertiefung zur Aufnahme des Leitungsrohrs hat, wenn das zu entwickelnde Gas unmittelbar aus dem Entbindungsgefäss durch den Hahn fortgeleitet werden darf.

Soll aber das Gas noch vor seinem Abgang durch den Hahn in Wasser oder Aetzlauge***) gereinigt werden, so ist der Glascylinder (*D*) mit seinem gläsernen Heber (*f*), dessen einer Schenkel bis in das Innere der Tubulatur, der andere bis in die Nähe des Cylinderbodens (von Metall oder Kork)

*) Ist der Trichter in die Tubulatur eingeschliffen, so ist seine Einfügung noch bequemer.

**) Vorausgesetzt, dass der Cylinder D nicht auf dieser Tubulatur sitzt.

***) Damit die Aetzlauge des Reinigungscylinders den Kitt, womit er an seinen Pfropf befesigt ist, nicht angreife, so ist zwischen das Glas und den Pfropf auf der Seite der Flüssigkeit ein Cautschukring anzulegen.

geht, auf die Tubulatur und dann auf den oberen Theil des Glascylinders den Hahn luftdicht einzusetzen.

Ist nun verdünnte Salzsäure durch den Trichter in die tubulirte Flasche bis etwa zu *g* eingegossen worden und der Hahn offen, so hat alles Gas, das aus der Flasche bei *d* seinen nächsten Ausgang hat, wenn der Glascylinder *D* mit Wasser oder Lauge bis zu der Höhe *h* (die nicht über den Heber hinausgehen darf) gefüllt, auf dem Tubulus sitzt, durch die Flüssigkeit zu streichen, ehe es durch den Hahn fortgeht. Sobald aber dieser geschlossen wird, wenn die Gasleitung aufhören soll, so wird das von dem weiterhin sich noch entwickelnden Gas die saure Flüssigkeit in den Trichter bis zu der mit *h* horizontal stehenden Ebene *i* getrieben und, wenn alsdann das Zink die Flüssigkeit nicht mehr berührt, so hört alle Gasentwicklung in der Flasche auf und, um sie wieder früher oder später einzuleiten und von dem Gas, das nun keine atmosphärische Luft mehr enthält, so viel als man will, abgehen zu lassen, so darf nur wieder der Hahn geöffnet werden. Damit jedoch in dem Glascylinder *D* sich oberhalb *h* kein zusammengedrücktes Gas ansammeln kann, welches bei nachgelassener Entwicklung in der Flasche die Flüssigkeit von *D* durch den Heber *f* zurücktreiben würde, und damit die in den Trichter gehobene Flüssigkeit diesen nicht überschreite, so darf die Flüssigkeitsmenge zwischen *g* und *g'* nicht grösser sein, als der Raum des Trichters bis *h* ausmacht, was aber leicht vor aller Operation durch Messung bestimmt werden kann.

2) *Lederkapselapparat.* Tab. II. Fig. 2. und Fig. 3.

Dieser Apparat besteht:

*a*) In dem Fall, dass das Wasserstoffgas nicht gereinigt werden soll, Fig. 2., aus einem Glascylinder (*A*), der oben mit einem anzuschraubenden messingenen Deckel *) (*C*) versehen ist. Auf der Mitte, wo dieser Deckel durchbohrt ist, ist eine messingene Lederkapsel (*B*) angelöthet, in welcher eine Stange mit ihrer untern Schraube (*b*) und einem Cylinder von Zink (*c*, das auch blosses Zinkblech sein kann) an ihrer obern

*) Dieser metallene Deckel wird, um von der Säure nicht angegriffen zu werden, mit einem Firniss überzogen.

Schraube, oder Griff (*a*) luftdicht hin- und her sich bewegen lässt. An der Seite des Deckels bei *d* ist für den Ausgang des Gases, das sich in der bis etwa zu *g* gehenden sauren Flüssigkeit entwickelt, ein kleiner metallener Trichter zur Einfügung eines Pfropfs oder eines Hahns eingelöthet. Soll nun Gas aus dem Glascylinder fortgeleitet werden, so senkt man das Zink an seiner Stange in die Säure herab und öffnet *d*; soll aber die Entwicklung und Fortleitung aufhören, so zieht man nur die Stange aus der Flüssigkeit in den Gasraum herauf.

*b*) In dem Fall aber, dass das Wasserstoffgas noch vor seiner weitern Fortleitung gereinigt werden soll und die Raumsverhältnisse es gestatten, dass der Entbindungsapparat mit dem (bei Fig. 1. *D.*) beschriebenen Reinigungsapparat oben verbunden und neben das Gefäss oder Instrument gesetzt werden kann, wohin das Gas kommen soll, so fügt man den Reinigungscylinder mit seinem Hahn in den Trichter des Deckels (*C*) luftdicht ein und verfährt, wie bei *a*. bemerkt worden ist.

*c*) Wenn aber die Raumsverhältnisse fordern, dass die Ableitung des entwickelten Gases von der untern Fläche des Entbindungscylinders geschehe und dass der Reinigungscylinder unmittelbar auf dem Instrument, wohin das Gas kommen soll, luftdicht aufsitze, so ist der bei Fig. 3. gezeichnete doppeltkammerige Glascylinder anzuwenden. Dieser ist noch ein Mal so hoch, als der von Fig. 2. und ist in der Mitte, oder etwas tiefer durch eine luftdicht eingekittete Messing- oder Glasplatte*) (*F*), die an der Seite durchbohrt ist, in 2 Kammern getheilt. Die obere Kammer (*A*) ist ganz wie der einfache Cylinder Fig. 2. beschaffen und es bleibt nur die Oeffnung bei *d* an dem Deckel weg; statt dieser Oeffnung läuft aber von oben her eine messingene Röhre (*h*) durch die Scheidewand der Kammern bis in die Nähe des metallenen Bodens von der untern Kammer (*D.* Fig. 3.) welche bis gegen *g'* hin mit der Reinigungsflüssigkeit gefüllt, in der Mitte eine Ausgangsröhre (*f*) und aussen eine Schraube (*e*) zum Aufsetzen des Apparats hat.

Ist dieser auf irgend ein Instrument mit einem Hahn aufgesetzt und die Zinkstange in die Säure herabgelassen, so zieht

*) Wenn die Reinigungsflüssigkeit Aetzlauge oder Alkohol ist, so ist diese Platte (und eben so auch der untere metallene Boden) mit Cautschuk auf der Flüssigkeitsseite zu umgeben.

sich das Gas durch die Röhre *h* in die untere Kammer *D*, wird darin abgewaschen und nimmt dann seinen Ausgang durch die Röhre *f* bei der Schraube *e*; wird aber die Zinkstange hinaufgezogen, nachdem man den Hahn geschlossen hat, so hört der Gasübergang von der obern in die untere Kammer alsbald auf und beginnt nur wieder beim Herablasen der Stange.

Um die beiden Kammern mit ihren geeigneten Flüssigkeiten zu *füllen*, wird der Schraubendeckel *C* abgeschraubt, durch die Röhre *h* blosses Wasser (oder eine andere zum Reinigen taugliche Flüssigkeit) eingegossen, bis sie in der untern Kammer an einem aussen bezeichneten Feilstrich *g'* angekommen ist, hierauf die wässrige Salzsäure bis *g* in die obere Kammer gebracht und der Deckel, an dem das Zink mit der Stange anzuliegen hat, aufgeschraubt.

Um die Kammern und besonders die *untere Kammer*, zu *entleeren* (was von Zeit zu Zeit eben so nöthig ist, als die Entleerung der obern), wird nach Ausgiessung der obern Flüssigkeit der Glascylinder senkrecht in die Höhe gehalten und vermittelst einer gekrümmten in die untere Oeffnung *e* passenden Röhre so lange Luft eingeblasen, bis diese alle Flüssigkeit aus der Kammer durch die lange Röhre *h* ausgetrieben hat.

Zur Aufbewahrung dieses doppelkammerigen und mit seinen Flüssigkeiten gefüllten Apparats ist eine Holzscheibe, in deren Mitte die unten hervorragende Schraube einpasst, hinreichend.

---

Bei beiden Apparaten findet, wie man sieht, die Bequemlichkeit Statt, dass, so lange noch Zink und Säure darin vorhanden sind, bei Endigung oder Wiederholung eines Versuchs nur der Hahn geschlossen oder geöffnet werden darf, und dass, wenn die atmosphärische Luft bei dem ersten Versuch entfernt worden ist, bei allen nachfolgenden Versuchen diese Entfernung nicht mehr erforderlich ist. Auch lassen sich beide Apparate, wenn es sich dabei von Wohlfeilheit handelt, ohne metallische Garnirungen, Schrauben und Hähne zusammensetzen, indem man die Verbindungen der Theile durchaus mit guten Korkpfropfen und feinem Lackkitt, selbst auch bei Fig. 2., wo ein breiter Deckel aufzusetzen ist, bewerkstelligen kann und ein

aus Horn *) gedrehter Hahn die Stelle eines metallenen sehr gut vertritt, so dass nur die Construction der Ledercapsel (Fig. 2. B.) durch einen Mechaniker geschehen muss.

Von beiden Apparaten ist übrigens der zweite (Fig. 2. und 3.) theils einfacher als der erste, da bei ihm der Trichter wegfällt, und daher auch transportabler, theils in Fällen (Fig. 3.) brauchbar, wo der erste mit seinem Trichter, wenn man ihn auf ähnliche Art dazu einrichtete, durch seine offene Flüssigkeit bei den geringsten Bewegungen des mit ihm verbundenen Instruments manche Unannehmlichkeiten veranlassen würde.

---

## II.

*Beschreibung eines zu Gasabsorptionen zweckmässig eingerichteten Instruments* (Gasabsorptionsinstrument). Tab. II. Fig. 4.

Wenn bei Untersuchungen von Gasgemengen irgend ein Gas, wie z. B. die Kohlensäure aus ihrer Mengung mit atmosphärischer Luft oder andern Gasen vermittelst Absorption entfernt werden soll, damit man aus dem Gasrest das Volumen des damit gemengt gewesenen Gases erkennen kann, so besteht die gewöhnliche Methode darin, dass man den absorbirenden Körper, sei er ein fester oder flüssiger, unmittelbar in den Cylinder einschiebt, welcher das Gasgemenge enthält und in Wasser oder Quecksilber, oder irgend eine andere Flüssigkeit getaucht ist, dass man also z. B., um die Kohlensäure durch Absorption abzutrennen, zu ihr ein Stückchen Aetzkali einschiebt und dann so lange den Cylinder mit dem eingebrachten Körper schüttelt, bis keine weitere Abnahme des gesammten Gasvolumens mehr sichtbar wird. Diese *unmittelbare Absorptions*methode ist aber mit verschiedenen Unannehmlichkeiten verbunden; denn 1) wird dadurch die gesammte Sperrflüssigkeit verunreinigt; 2) greift manches von den Absorptionsmitteln und namentlich das Aetzkali die innere Verkittung des Gascylinders an, wie z. B. die von einem Eudiometer, in welchem der elektrische Leitungsdrath durch seinen Kitt isolirt gehalten sein soll,

*) Ein solcher Hahn ist sogar bei solchen Versuchen, wo Quecksilber die Sperrflüssigkeit ist, an die Stelle eines messingenen nothwendig zu setzen.

und 3) lässt sich der Gascylinder mit seinem eingeschobenen Absorptionsmittel nicht immer so schütteln, dass eine vollkommene Absorption dadurch bewerkstelligt wird.

Durch folgende Einrichtung werden aber diese Unannehmlichkeiten bei Absorptionsversuchen beseitigt. Sie besteht (Fig. 4.)

1) Aus einem *Absorptionscylinder* (*A*), der oben eine metallene Einfassung und unten einen metallenen Boden mit gleicher Fassung hat. An diesem Boden ragt ein mit feinen Löchern versehenes Schraubenstück (*a*) hervor, welche durch den Boden gehen und bestimmt sind, einem von unten heraufkommenden Gas den Durchgang und die Vermischung mit der im Cylinder befindlichen Flüssigkeit zu gestatten; und, wenn diese Flüssigkeit, wie z. B. Aetzlauge, den Kitt der Fassung angreift, so sitzt der Glascylinder unmittelbar auf einem Cautschukring. Der obere Theil des Cylinders ist entweder mit einem guten Korkpfropf, oder, wenn man will, mit einem Schraubendeckel versehen; jedenfalls aber ist der Deckel an der Seite zum Durchgang einer Röhre durchbohrt.

2) Aus einer *Glasröhre* (*B*), die von der Nähe des Cylinderbodens an der Seite heraufsteigt, durch den Deckel luftdicht läuft und nach ihrer äussern Krümmung in einen andern Cylinder sich einsenkt.

3) Aus einem *graduirten Glascylinder* (*C*) von beliebiger Weite, aber so hoch, dass, wenn er auf seinen Ring (*d*) neben den Absorptionscylinder gesetzt wird, die Glasröhre *B* in ihn hineinragen kann, um die Flüssigkeit, die sie aufgenommen hat, in diesen Messcylinder abfliessen zu lassen.

Um nun von dieser Einrichtung Gebrauch zu machen, so füllt man den Absorptionscylinder bis in die Nähe seines Deckels mit der absorbirenden Flüssigkeit, die man anwenden will, schraubt ihn auf einen geschlossenen Hahn, der seine Verbindung mit dem Gefäss vermittelt, worin irgend ein zu untersuchendes Gasgemenge gegeben ist, setzt den Deckel mit der durchlaufenden Röhre luftdicht ein und bringt den Messcylinder auf seinen Ring unter dieselbe. Wenn nun der Gasbehälter theils absorbirbares, theils nicht-absorbirbares Gas enthält und nach Oeffnung des Hahns das Gasgemenge in die Flüssigkeit des Absorptionscylinders getrieben wird, so bleibt der absorbirbare Gasantheil in der Flüssigkeit zurück, der nicht-absorbir-

bare Antheil aber sammelt sich im geschlossenen Absorptionscylinder über seiner Flüssigkeit an, drückt diese herab und führt so viel von ihr durch die Glasröhre in den Messcylinder über, als sein Volumen selbst beträgt, so dass man aus der in letzterem Cylinder angekommenen Flüssigkeitsmenge genau auf das Volumen des nicht-absorbirten Gases vermittelst der bezeichneten Grade schliessen kann. Damit aber das Gasgemenge des Behälters in den Absorptionscylinder komme, so ist, wie sich von selbst versteht, jener in seine Sperrflüssigkeit und zwar, damit kein Theil des absorbirbaren Gases der Absorption entgehe, langsam einzusenken. Sollte übrigens das Gasgemenge nicht in einem glockenartigen Gefäss oder Cylinder, sondern in einer geschlossenen Flasche, oder in einem Cylinder enthalten sein, der mit einer Seitenröhre communicirte, so müsste diese Röhre wenigstens bis zu gleicher Höhe des Bodens von dem Absorptionscylinder heraufragen und in diese Röhre so lange von der Sperrflüssigkeit eingegossen werden, bis vermittelst ihres Drucks das gesammte Gasgemenge in den Absorptionscylinder gekommen wäre; ein Erforderniss, das in der Ausführung keine Schwierigkeit macht. Und sollte das Gasgemenge mehr betragen, als der Absorptionscylinder aufnehmen kann, so schliesst man nur den Hahn, sobald letzteres sich der Entleerung nähert, giesst die gemessene Flüssigkeit aus dem Messcylinder in den Absorptionscylinder und öffnet wieder den Hahn.

Wie aber auch das gesammte Gasgemenge in die Absorptionsflüssigkeit getrieben werden mag, sei es durch Einsenkung des Gasbehälters in die Sperrflüssigkeit oder durch Vermehrung derselben bei Zugiessung in einer Röhre und wie oft auch die Aufnahme desselben in den Absorptionscylinder sich wiederhohlen mag, damit Alles davon durch seine Flüssigkeit durchstreiche; so ergiebt sich das Resultat der erfolgten Absorption hier eben so durch Ansicht der in den Messcylinder übergegangenen gesammten Flüssigkeit als bei der gewöhnlichen Methode durch die Bemerkung des nach geschehener Absorption gegebenen Gasrestes, indem nur jenes Flüssigkeitsvolumen, wie nach dieser Methode der Gasrest, von dem gesammten Volumen des Gasgemenges abzuziehen ist; denn dieses betrage z. B. 5 Cubikzoll und die übergegangene Absorptionsflüssigkeit 3 Cubikzoll, so sind vom Ganzen $5-3=2$ Cubikzoll absorbirt worden.

---

III.

*Beschreibung eines kleinen bei Gasverpuffungen leicht anwendbaren elektrischen Entzündungsapparats* (Fig. 5. 6.).

Bei Verpuffungen entzündbarer Gase vermittelst des elektrischen Funkens gebraucht man gewöhnlich eine Elektrisirmaschine oder einen Elektrophor. Diese beiden Apparate sind aber für den Transport wegen ihrer Grösse nicht sehr bequem und daher in Fällen, wo man ein Gasgemenge an Ort und Stelle vermittelst Verpuffung untersuchen will, nicht gut zu gebrauchen und noch um so weniger, wenn man bei solchen localen Versuchen im Raum beschränkt ist. Statt ihrer kann man sich nun folgenden ganz einfachen elektrischen Apparats bedienen, der in nichts Anderem als in einer elektrisirbaren Reibstange mit einem Reibkissen und einer kleinen Ladungsflasche besteht.

*Zur Reibstange*, Fig. 5., nimmt man

*a*) Entweder eine *hohle grüne Glasstange* (*A*) (dicke Glasröhre, statt massiver Stange) von ungefähr $1\frac{1}{2}$ Fuss Länge und einer Dicke = 8 Linien an einem Ende und 10 Linien an dem andern Ende, pfropft sie an beiden Enden zu und umwickelt sie mit einem seidenzeugenen (mit Wolle ausgestopften) Kissen von etwa 4 Zoll Länge (*B*), das innen zum Theil mit Amalgam bestrichen ist und mit einer seidenen Schnur an das Glas so befestigt wird, dass man es daran von dem schmälern Theil an gegen sein dickeres Ende hin leicht hin und her bewegen kann.

*b*) Oder eine *Stange von feinem Siegellack* von ähnlicher Länge und Dicke. Nur muss alsdann das Reibkissen ein Stück Pelz sein, ohne Amalgam. Eine solche Stange krümmt sich zwar gern etwas in warmer Lufttemperatur und bei starkem Reiben; aber sie ist in feuchter und kalter Luft brauchbarer als die Glasstange, weil sie von Aussen her nicht so, wie diese, Feuchtigkeit aufnimmt und elektrisirt sich unter gleichen Umständen ohnehin stärker. Wollte man an die Stelle einer solchen soliden und schweren, einen mit gleicher Masse gut überzogenen Holzcylinder als leichteres Instrument gebrauchen, so würde man seinen Zweck verfehlen, indem das Holz, wenn es auch noch so trocken ist und selbst vor dem Versuch erwärmt wird, doch (wie ich mich durch mehrfache Proben überzeugt

habe) durchaus keine Elektricität auf dem Siegellack durch das Reiben entstehen lässt.

Die *Ladungsflasche* (Fig. 6.) ist von gewöhnlicher bekannter Construction einer Leidner Flasche; nur muss sie viereckig, oder wenigstens stark flach gedrückt sein (*A*) und von einer solchen Dicke, dass man sie beim Anfassen des Reibkissens zwischen diesem und der flachen Hand halten kann. Die Meinige ist 3 Zoll hoch, 2 Zoll breit und 1 Zoll dick. Dann muss auch der Leitungsdrath (*B*) bei seinem Austritt aus der Flasche sich auf der Seite der breitern Fläche so krümmen, dass er die Reibstange beim Auflegen der kleinen Flasche auf den vordern Theil des Kissens umfasst und mit ihr auch wohl in Berührung kommt.

Um nun mit diesem kleinen Apparat die zur Verpuffung eines Gases oder Gasgemenges nöthige Elektricität zu erhalten, fasst man die Reibstange mit der linken Hand an ihrem schmälern Theil, drückt die Ladungsflasche, die mit dem Reibkissen so an seinem vordern Theil mit der rechten Hand umfasst wird, dass der Leitungsdrath die Stange unmittelbar umgiebt, stark an und reibt damit einige Mal hin und her. Die Elektricität, womit auf diese Art die kleine Flasche geladen wird, ist stark genug, um irgend ein entzündbares Gasgemenge, wie z. B. eine Mengung von atmosphärischer Luft mit Wasserstoffgas, oder ein Gemenge von Kohlenwasserstoffgas mit Sauerstoffgas in einem Eudiometer zu entzünden; es müsste denn nur das Verhältniss der sich entzündenden Gase zu klein oder die Luft, in der die Elektricitätserregung vor sich gehen soll, gar zu feucht sein.

---

# Metallurgie und Mineralogie.

---

## I.

## *Ueber Hüttenspeisen, besonders die von der Ocker.*

Von

Dr. Joh. Ludow. Jordan in Clausthal, u. Wilh. Joh. Jordan.

### *Einige allgemeine Mittheilungen über Hüttenspeise.*

Mit dem Worte Speise bezeichnet der Hüttenmann metallische Verbindungen, welche bei mehreren Schmelzarbeiten als Nebenproduct hier und da, bei dem Stechen, hervortreten, und sich über dem Hauptproducte ablagern, auch wohl noch durch Stein (Schwefelungen) bedeckt werden. Die mit ihnen im Stechen hervorfliessenden Hauptproducte pflegen gemeiniglich Werkblei oder Zinn zu sein. Bei einigen Glasschmelzungen pflegt auch noch Speise für sich erzeugt und gestochen zu werden. Eisen insbesondere, auch Kupfer, oft beide mit einander im Vereine, scheinen, überschlägt man alles das, was der Hüttenmann Speise nennt, mit einer verschiedenen Schwefelmenge im Verbande, meistentheils die Grundlage der Speise zu bilden; allein dennoch bildet sich bei Hüttenprocessen, wo alle diese Stoffe zusammentreffen, sie mögen ungeröstet, oder als Stein, auch stark eingeengt, mit einander verarbeitet werden, keine Speise, wovon der oberharzische Bleihüttenprocess, sowohl bei der Schliech, als auch bei der sich oft wiederholenden Steinarbeit, redenden Beweis ablegt. Auch Antimon ist bei dem bezeichneten Processe bei der Hand und dennoch erscheint keine Speise. Wird nicht Arsen und Nickel mit den oben bezeichneten Stoffen insbesondere die Speise hervorrufen? Wenigstens erzeugt sich bei arsenikalischen Kupferbeschickungen, tritt noch Eisen und Schwefel, wohl gar Nickel hinzu, bald Speise. Ohne Schwefelgehalt

habe ich noch keine Speise getroffen. Ich weiss auch, dass insbesondere Eisen, auch wohl Kupfer, ihre Schwefelungen in vielen Verhältnissen mit sich zu einigen oder zu lösen im Stande sind. Auch einigt sich Schwefelantimon und Schwefelarsen leicht mit dem Eisen, auch wohl mit dem Kupfer. Auch das Arsen und Antimon für sich haben eine sehr grosse Verwandtschaft zum Eisen und Kupfer, so dass sie sich für sich in allen Verhältnissen mischen. Mit dem Worte Speise ist indess nie eine Verbindung bezeichnet worden, welche aus reinen Metallen bestände. Antimon scheint auch nicht zum Wesen der Speise zu gehören, auch zu ihrer Hervorrufung nicht sonderlich beizutragen.

Den Ausdruck Speise hat der Hüttenmann zuerst gebraucht, es kommt aber in der Hüttentechnik bei keinem Processe eine reine metallische Verbindung vor, welche mit Arsen und Antimon gemischt, ohne zugleich Schwefel (vielleicht auch Selen) zu enthalten, sich so wie die Speise über das Hauptproduct ablagert, oder sich überhaupt bei den Hüttenarbeiten als Speise verhält.

Es giebt mehrere Metalle, welche sich mit ihren Schwefelungen, überhaupt mit ihren Erzen, insbesondere in geringen Mengen, gern einen. Das Brandsilber gehört hierher. Berührt diese Verbindung auf dem Teste im Schmelzen die freie Luft, dann zersetzt sie sich, es tritt schwefliche Säure auf und dabei wird das brandfeine Silber zugleich als Staubregen in die Höhe geworfen. Kupfer verhält sich ähnlich. Kupfer und Eisen mischen sich nur ungern, setzt man aber etwas Schwefel zu, dann treten sie nicht schwer mit einander in Verband.

Auch die sogenannten *Sauen*, *Eisensauen* genannt, hat man schon längst zu der Sippschaft der Speise gezählt. Die Sauen bestehen stets, dem grössten Theile nach, aus Eisen, daher der Name Eisensauen. Sie bilden sich bei der Verschmelzung des stark gerösteten Kupferschwefeleisens, insbesondere gern, wenn dabei noch Eisenkiese mit einbrechen und scharf abgeröstet mit durch den Ofen gehen. Neben Eisen findet sich Kupfer in ihrer Mischung, wozu ein Schwefelantheil getreten ist. Der Schwefelantheil dieser Verbindung ist jedoch nie gross, er erreicht nie die Höhen, welche er in den sogenannten Steinen der Hüttenleute hat, er bildet jene bekannten

Schwefelungen, welche der Stein darstellt, nicht. Die Sauen nehmen auch nicht selten Gold, Silber, Arsen, Antimon, Nikkel, Kobolt u. s. w., je nachdem davon mit der Beschickung einbricht, in sich. Blei wollen die Sauen nicht lösen, so auch die Speisen nicht, es mengt sich damit zu Zeiten nur. In kurzen Schachöfen, worin die eben bezeichneten Beschickungen verschmolzen werden, legen sich die Sauen gern neben der Form und auch im Heerde an. Sie wachsen hier oft so sehr an, dass dadurch der Schmelzprocess wesentlich gestört wird, so dass ausgeblasen werden muss, indem das gehörige Ausbringen nicht erfolgt. Sie versauen, sagt der Hüttenmann, das Ausbringen. Ist Schwefel, oder sind Schwefelungen genug bei der Hand, dann sind die Sauen dadurch wieder aufzulösen und auszuführen.

Die Speisen sind stets leicht schmelzbarer als die Sauen, und auch, nach meiner Erfahrung, gemeiniglich undichter oder specifisch leichter.

An die Speisen und Sauen reihen sich, nach der Art ihrer Zusammensetzung einige Leche, Arm-, Spur-, auch Dünnstein. Das Schwarzkupfer gehört auch in diese Reihe; so auch sind die Silberbleie, Werke genannt, hierher zu zählen. Die sogenannten *rauhen Werke* müssen unter den Silberbleien insbesondere hierher gezählt werden. Sie enthalten oft etwas bedeutendes an Kupfer und Antimon, und ist die Beschickung darnach, Arsen, Nickel und Kobolt, hierzu sind Schwefelungen, vielleicht Schwefelkupfereisen mit dem Gebilde in innige Mengung oder Mischung getreten.

### *Betrachtung der ockerschen Hüttenspeise insbesondere.*

#### *Bildung der Speise.*

Die Speise, von der hier insbesondere die Rede ist, hat sich in der *Frau Marien Saigerhütte an der Ocker*, unweit Goslar, bei dem Verschmelzen der gerösteten *rammelsbergischen* Bleierze erzeugt. Sie wird jetzt nur noch von Zeit zu Zeit bei der letzten Verschmelzung des gerösteten Bleisteins gewonnen, und lagert sich nach dem Stiche der Werke über diese und zwischen dem nun stark kupferigen Bleistein in etwa $^1/_8$ bis wenig über $^1/_2$ Zoll dicken Lagern. So wie der Stein

und die Speise abgehoben sind, werden die noch immer dünnflüssigen Werke ausgekellet.

Die Speise erfolgt insbesondere dann gern, wenn mit dem Bleierze (Schwefelbleie) ungewöhnlich vieles Kupferschwefeleisen und Eisenkies einbricht, und wenn endlich der Bleistein vorzüglich gut und sorgsam abgeröstet zum Verschmelzen gelangt. Man sieht ein, dass so durch die Röstung so vieler Schwefel zersetzt und weggeführt ist, dass nicht alle die gebildeten Oxyde bei der Schmelzung und Absonderung der Werkbleie abermals in Stein (Schwefelungen) zu verwandeln stehen, und sich so ein Theil Eisen, Kupfer u. s. w. herstellen muss, um sich mit wenig Vererzungsmittel zu einem besonderen Gebilde zu gestalten, um die Sauen und die Speise zu erzeugen. Wird nun dabei noch die Schmelzbarkeit insbesondere rasch und hitzig mit hoher Temperatur betrieben, dann gerade sind für die Speiseerzeugung die günstigsten Verhältnisse eingetreten.

In früheren Zeiten, wo in den unterharzischen Hütten der Bleistein nur für sich, d. h. ohne geröstete Bleierze, bearbeitet wurde, da kam die bezeichnete Speise stets als Begleiter des Gestochenen vor, und legte sich, gemeiniglich zollstark und darüber, zwischen die erfolgenden Werke und den mit hervortretenden, meist aus geschwefeltem Kupfer und Eisen bestehenden Stein. Die alten Hallen, insbesondere die der *Julius-Hütte* geben Zeugniss hiervon. Hier kommt dieses Hüttenproduct so vor, wie ich es weiter unten beschrieben habe. Die Stücke der alten Hallen sind auf der Oberfläche grösstentheils stark mit Eisenrost überzogen, und an der Seite, mit der sie die Werke bedeckten, stets mit einer dünnen Werkhaut belegt, welche durch die Atmosphärilien theils in kohlensaures Blei, theils in der Nähe der Rösthaufen in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt ist.

Es wird gut sein, die Umstände darzulegen, unter denen sich jetzt noch die Speise zu Zeiten erzeugt.

Das im Rammelsberge einbrechende Bleierz (Bleiglanz) ist stets mehr oder weniger mit deutlich wahrnehmbarer Zinkblende, Kupfer-Eisenkies u. s. w. gemengt *). Der gewonnene

*) Bekanntlich reicht das Erzlager des Rammelsberges *zehn* verschiedene Metalle dar, von denen aber die Mineralstoffe, woraus sie

Bleiglanz mit den beibrechenden Minern wird nun zuerst durch die Röstung zum Verschmelzen vorbereitet. Er erhält *drei* Feuer. Das erste im Freien; hierbei wird Schwefel gefangen. Man ebnet einen Platz, breitet hierauf fichtenes Scheitholz, 20—30 Malter, so aus, dass das 4seitige Holzbett an jeder Seite 31 Fuss lang ist. Hierauf trägt man zuerst Stuferz, d. h. grosse Erzstücke; hierüber werden nach und nach immer mehr zerkleinte Erzmassen, welche unter dem Namen Grubenkern, Maschkern, Gräuple, Schliech und Vitriolkern bekannt sind, getragen. Sind so bis 720 Scherben Erz zusammengebracht, dann wird der Haufen noch mit 100 Scherben Erzklein aus einer vorherigen ersten Röstung bedeckt. Der ganze Haufe enthält eine Erzmasse von 820 Scherben *). Nun wird das Holz des Haufens angezündet. Das Erz röstet 18 bis einige 20 Wochen und hierbei werden auf die bekannte Art in den ersten 10 bis 12 Wochen 12 bis 20 Centner Schwefel gefangen. In den Gräupeln setzt sich bei dieser ersten Röstung auch krystallisirte arsenige Säure neben *gelbem* und *rothem* Schwefelarsenik ab. Es fragt sich hier noch, ob auch der gewonnene rohe Schwefel vollkommen arsenikfrei sein wird.

Hiernach erhält das Geröstete des ersten Feuers noch zwei Röstungen. Beide geschehen unter Bedachung. Man nimmt zwei bis drei ausgebrannte Röste des ersten Feuers für die zweite Röstung zu einem Haufen zusammen. Ein solcher Rösthaufen hat 72 Fuss Länge, 31 Fuss Breite und 7 Fuss Höhe.

erfolgen, wegen ihrer Beimengung zu den herrschenden Erzen des Lagers nicht klar namhaft nachzuweisen stehen.

*) *Scherben.* Dieses Maass ist 29 Zoll lang, 19 Zoll breit und 13½ Zoll hoch = 4 K.-F. 526½ K.-Z. Der Centner ist zu 110 Pf. cöln. gerechnet. Ein Bleierzrösthaufen, aus den hier genannten Erzsorten aufgeschichtet, wiegt 3210 Centner.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Scherben | roh Stuferz | wiegt 4 | Ctr. | 18 | Pf. |
| 1 | - | - Grubenkern | - 3 | - | 87 | - |
| 1 | - | - Waschkern | - 3 | - | 87 | - |
| 1 | - | - Gräuple | - 3 | - | 100 | - |
| 1 | - | - Schliech | - 3 | - | 46 | - |
| 1 | - | Vitriolkern | - 3 | - | 18 | - |
| 1 | - | geröstetes Erz | - 3 | - | - | - |
| 1 | - | Altenauer Silberhütten-Schlacken | - 2 | - | 58 | - |
| 1 | - | geröst. Bleistein | - 2 | - | 72 | - |

Die Seiten der Rösthaufen laufen auch hier donlägig an. Zu einer solchen, so wie auch zur dritten Röste, stürzt man zuerst zwei Fuss geröstetes Erzklein auf, und legt darauf das nöthige Holz, etwa 30 bis 32 Malter. Ist der Haufe bereitet, dann zündet man die Holzlage unter dem Winde an. Die Röste brennt im zweiten Feuer 8 bis 10 Wochen.

Nun erst wird das dritte Feuer der so behandelten Erzmasse gegeben. Hierbei verwendet man 25 bis 30 Malter Holz und beendigt den Brand in 4 bis 6 Wochen. 8 Scherben ungeröstetes Erz schwellen geröstet zu 9 Scherben an.

Jetzt wird zur Beschickung der Schicht, um die Schmelzung zu beginnen, geschritten.

Die Beschickung ist aus 12 Scherben von 3 Mal geröstetem Erze, aus ein bis zwei Scherben 3 Mal geröstetem Bleisteine und Lehmsohlen, aus 1 bis 2 Scherben bleiischen Vorschlägen, und aus 2 Scherben alten eigenen, und einem bis drei Scherben oberharzischen Schlacken zusammengesetzt. Auch vorfallende Bleiglätt-, Abstrichsfrisch- und Kupferkrätz-Frischschlacken, so auch bleireiche Ofenbrüche, sind sie eben vorhanden, werden mit vorgeschlagen. Die Schicht wird in 16 bis 18 Stunden durchgesetzt und darauf werden principmässig 33 Balgen Koks oder $26^2/_5$ Maass Holzkohlen berechnet.

Das Ausbringen der Schmelzung besteht in Werkblei und Bleistein. Das erstere soll $2^1/_2$ bis 3 Loth Silber, der letztere 5 bis 8 Pfund Blei und $^1/_8$ bis $^1/_4$ Loth Silber, und die von dieser Arbeit fallenden Schlacken nur 1 bis $1^1/_2$ Pfund Blei enthalten. Das Gold, welches die Beschickung ausserdem führt, geht in der Treibarbeit zu den Blicksilbern über *). Die geringe Zinkmenge, welche sich bei der Verschmelzung der angezeigten Schicht bildet und an der Vorwand des Ofens ansammelt, wird für sich gestochen.

Der Ofen, worin die Schmelzarbeit betrieben wird, gehört zu den Schachtöfen. Er ist sehr bekannt, schon Schlüter stellte ihn mit dem sogenannten Zinkstuhle dar. Die Schicht wird gleichförmig im Schachte vertheilt, nur von der Vorwand hält man sie ab, hierher werden Quandelkohlen gesetzt, um das Zink da herzustellen und das bereits desoxydirte hier zu

*) Siehe dieses Journal. B. IX. 1836. S. 74 u. 75.

erhalten, der übrige Theil des Schachtes wird mit Schicht und Kohlen gefüllt. Alle 3 Tage wird Zink gesammelt. Man schmilzt mit lichter Form ohne Nase. Der Form giebt man geringen Fall, man legt sie beinahe wagerecht. Giebt man der Form ein Stechen, dann mehrt sich die Zinkgewinnung, allein auf Kosten des Werkeverbrandes. Vier bis fünf Zoll ragt die Form in den Schacht. Auch das Flammen des Ofens sucht man nicht zu behindern, am wenigsten durch das Begiessen der Kohlen. Es wird stets weisse Flamme und dicker aufsteigender Zinkdampf wahrgenommen, der alles weiss und gelblich beschlägt. Will man den Ofen durch Wasser dunkel halten, dann setzt er sich in kurzer Zeit mit Sublimat (Galmei) zu. Man kann hier ohnehin nur 14tägige Hüttenreisen machen, worin 16 Schichten durchgesetzt werden, das Anhangen der zinkischen Ofenbrüche erlaubt keine längere Schmelzen. Alle 24 Stunden muss ohnehin ein neuer Heerd geschlagen werden, wobei man die Ofenbrüche zugleich so weit als möglich aus dem Schachte entfernt. Bei der Heerdbesserung wird die Form verstopft, allein dennoch in sie hineingeblasen, damit sie kühl erhalten wird und nicht abschmilzt.

Aus einer Schicht werden bis zu $4\frac{1}{8}$ Ctr. Werkbleie erhalten; und was hierüber gewonnen wird, lohnt man dem Schmelzer noch insbesondere. In etwa 6 Stunden wird ein Mal gestochen. Hierneben giebt die Schicht noch 2 Pfund Zink, wofür der Schmelzer 1 gGr. Lohn erhält, und $1\frac{1}{2}$ bis 2 Ctr. Stein.

Der volle Satz auf ein Füllfass Koks beträgt 3 bis 4 Tröge der Beschickung.

Zwei Bleiöfen verarbeiteten im Jahre allein an Bleierz, also ohne die noch übrige Beschickungsmasse der Schicht mitgerechnet, 47,150 Centner, oder 15 Bleiröste, die Röste zu 820 Scherben gerechnet. Hiernach ist es erforderlich, sollen die Oefen im steten Gange erhalten werden, geröstetes Erz auf $\frac{3}{4}$ Jahre in Bereitschaft zu halten.

Der Gehalt eines Centners vom gerösteten Erze wird von 4 bis 8 Pfund Blei und $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Lth. Silber, und des gerösteten Bleisteins von 3 bis 7 Pfund Blei und $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{4}$ Lth. Silber gerechnet. Die oberharzer Schlacken werden zu 3 bis 4 Pfund Blei- und $\frac{1}{8}$ Lth. Silbergehalt angenommen. Die

bleiischen Zuschläge an Heerd berechnen sich auf 78 bis 82 Pfund Blei und 1 Lth. Silber im Centner.

Der fallende Bleistein wird im Freien durch 3 Feuer geröstet. Zwei bis drei Wochen steht er im ersten, in 8 bis 14 Tagen mehr, erhält er das zweite und dritte Feuer. Der Stein, welcher von 500 bis 800 Scherben Erz erfolgt, wird in einen Rost gebracht. Der so geröstete Stein wird so lange mit auf die Erzschichten geschlagen und damit verschmolzen, bis es sich ergiebt, dass er zu kupferreich ist, sodann wird er wieder geröstet und nun endlich für sich verschmolzen, wobei Werkblei, Kupferstein und die *Speise*, wovon hier insbesondere gehandelt wird, erfolgt.

Die Verarbeitung des gerösteten kupferigen Bleisteins geht im Bleierzschmelzofen vor sich. Man nimmt 18 Scherben gerösteten Stein, Lehmsohle und Schlacke zur Schicht. Auch werden, wenn sie vorhanden sind, Verblaseschlacken mit hinzugefügt. Von 100 Scherben erfolgen 8 bis 10 Ctr. kupferige Werkbleie mit einem Silbergehalte von 3 bis 4 Loth im Ctr. und 7 bis 8 Scherben Kupferstein und die *Speise* wie bereits oben näher bestimmt ist. Die Schicht wird in 16 bis 18 Stunden durchgesetzt.

### *Beschreibung der Speise.*

#### Rohe Speise.

Sie ist licht-stahlgrau, ins Silberweisse sich neigend. An der Steinseite blasig und rauh, an der Werkbleiseite mehr oder minder eben, zu Zeiten selbst glatt, mit einer mehr oder weniger dicken Werkhaut überzogen.

Im Bruche glänzt sie metallisch, ist sie uneben von feinem und kleinem Korne, dann nur wenig, oder ist nur schimmernd. Nimmt das Korn an Grösse zu, bemerkt man die Absonderungsflächen deutlich, dann wächst auch der Grad des Glanzes. Geht endlich das Gefüge in das Grosskörnige über, breiten sich die abgesonderten Stücke in die Länge aus, d. h. geht der Aggregatzustand der Speise ins Strahlige, dann wird auch das blättrige Gewebe an den abgesonderten Stücken deutlich wahrgenommen und der Glanz der Textur tritt stark und spiegelflächig hervor.

Ist die Speise fein und kleinkörnig, dann ist sie, oft in bedeutender Anzahl, mit kleinen Blasenräumen durchzogen, worin sich nicht selten eine Werkbleispur befindet, auch wohl hier und da mit feinen Werkbleikörnern, welche kaum durch das Suchglas wahrzunehmen sind, gemengt. So wie der Aggregatzustand grosskörnig und die Textur deutlich blättrig geworden ist, sieht man im Inneren keine Blasenräume mehr, auch werden dann nur noch selten kaum bemerkbare Werkbleispuren hier und da angetroffen.

Sie ist hart, ritzt Eisen, macht selbst den Rücken der Tischmesser rauh, greift sie an, wird aber doch vom Rücken einer guten Federmesserklinge geschabt. Sie ist spröde und zerfällt bei dem Schlagen, ist sie kleinkörnig, in unbestimmteckige scharfkantige Bruchstücke; sie ist grosskörnig und breitstrahlig abgesondert, dann zerspringt sie nicht selten in unvollkommene keilförmige Bruchstücke. Sie lässt sich leicht in zartes Pulver zerreiben. Sie wird vom Magnete stark angezogen und hängt sich, ist sie in feines Pulver zerrieben, leicht als langer Bart daran. Die fein- und kleinkörnige Speise wirkt am kräftigsten auf den Magnet, so wie aber das Korn anwächst, sich vergrössert, wird die Einwirkung auf dem Magnet schwächer. Am schwächsten aber ist die Einwirkung des Magnets, sobald breitstrahlige Stücke mit deutlicher blättriger Textur an der Speise entwickelt oder hervorgetreten sind. In diesem Falle aber ist sie an Kupfer am reichsten.

Die Eigenschwere der kleinkörnigen Speise ist = 7,381.

Auf der Halle der Juliushütte trifft man die Speise aus früherer Zeit in allen den hier bezeichneten Abänderungen.

### Geröstete und wiederhergestellte Speise.

Die rohe Speise ist vor ihrer Wiederherstellung 9 auch 10 Mal sorgsam geröstet. Bei ihrer Wiederherstellung hatte sich am Boden des Tiegels ein Werkbleikönig ausgeschieden, welcher weiter unten näher beachtet werden soll.

Sie ist an Farbe von der rohen Speise wenig abweichend, nur etwas höher im Tone, allein von starkem metallischem Glanze und von breitstrahliger und blättriger Beschaffenheit. Dem Magnete folgt sie weit schwächer, wie die rohe Speise, sowohl in ganzen Stücken, als auch in Pulver.

Auch in der Härte steht sie der rohen Speise nach, sie ritzt Eisen nur schwer. Sie ist dagegen spröder, zerfällt bei dem Zerschlagen gerne in keilförmige Bruchstücke und ist leicht in feines Pulver zu zerreiben.

Ihre Eigenschwere ist = 7,744.

### Zerlegung der ockerschen Speise.

Vor dem Löthrohre auf der Kohle wird die rohe kleinkörnige Speise bald mit einer Oxydhaut überzogen, ohne gerade dabei in Fluss zu kommen. Ist man achtsam, dann wird schwacher Arsenikgeruch bemerkt, und hält die Speise Werkblei beigemengt, dann sieht man kleine glänzende Metallkügelchen hervorschwitzen, die bald verdampfen und die Kohle etwas mit Bleioxyd beschlagen. Speisepulver mit Salpeter zusammengeblasen und hiernach die Salzmasse mit Chlorwasserstoff angefeuchtet und wieder geblasen, lässt in der Flamme den Kupfergehalt des Hüttenproductes wahrnehmen. Auch einen so behandelten Speisetheil mit Borax an Platin zur Kugel geschmolzen, lässt die Kobaltfärbung bemerken.

Die geröstete und wiederhergestellte Speise verhält sich im Ganzen vor dem Löthrohre, wie die rohe, jedoch macht sich dabei das Arsenik und der Kupfergehalt derselben weit bemerkbarer, jedoch ist kaum eine Bleispur am einen oder anderen Probestücke zu beachten. Schmilzt man diese Speise mit Borax zusammen, dann werden Arsenikdämpfe ausgestossen, die Perle dunkelt sich stark, die zum Korne geschmolzene Speise wird kleiner, bleibt aber spröde und folgt bald em Magnete nur noch schwer.

Die rohe, so wie die geröstete und wiederhergestellte Speise ist auf ein und demselben Wege zerlegt.

Leitende Versuche legten dar, dass in der schlackenfreien, sowohl rohen als wiederhergestellten Speise nur Eisen, Schwefel, Nickel, Arsenik, Antimon, Kobalt und Silber vorhanden waren. Die geringe Bleimenge, so wird es bereits auch schon erachtet sein, war nur beigemengt, also zufällig, zum Wesen der Speise nicht gehörig. Der Silbergehalt war durch die Röstung der rohen Speise, bei der Wiederherstellung der gerösteten Masse, wobei ein bedeutender Theil der leicht oxydablen Metalle in die Schlacke übergegangen war, gemehrt. Beide

Speisen sind auch auf Gold geprüft, allein davon wurde nur eine kaum wahrnehmbare Spur aufgefunden, und zwar in der rohen Speise am merklichsten. Man darf diese geringe Andeutung auf Gold wohl nur dem wenigen anhangenden Werkblei beimessen, welches, wie ferner erhellen wird, nicht goldfrei ist.

Nun wurde ein zartzerriebener Speisetheil, sowohl der rohen als auch der wiederhergestellten, durch rauchende Salpetersäure zersetzt. Hiernach wurden die so gebildeten basischen Salze durch zugefügte Königssäure in Lösung gebracht und so lange digerirt, bis alles zersetzt und bis auf wenig Chlorsilber in Lösung übergegangen war. Die Lösung wurde mit Wasser versetzt und zur Seite gestellt. Nachdem das Chlorsilber abgeseihet war, wurde aus der klaren Flüssigkeit durch Chlorbaryum der Schwefelgehalt gefunden.

Mit dem Chlorsilber hatte sich aus der rohen Speise etwas schwefelsaures Blei mit abgeschieden. Es wurde vom Chlorsilber weggenommen.

Ein neuer Speisetheil wurde gut mit Königssäure behandelt, darnach mit noch etwas Schwefelsäure versetzt und stark eingeengt, hiernach mit Wasser verdünnt und zur Seite gestellt. Nachdem das Blei und Chlorsilber auch hier abgeschieden worden war, wurde in die Flüssigkeit so lange Schwefelwasserstoff geleitet, bis sie ganz und gar gesättigt war, hiernach wurden sie in ein angemessenes Sandbad gestellt und darin so lange erhalten, bis aller Schwefelwasserstoff verschwunden war. So sind Kupfer, Antimon und Arsenik ausgeschieden, Eisen, Nickel und Kobalt aber in Lösung geblieben.

Die gesammelten Schwefelungen sind in Königswasser gelöst und der sich dabei aggregirende Schwefel ist sorgsam und rein abgesondert. Die erhaltene Lösung aber so stark als räthlich eingeengt und darnach mit vielem Wasser verdünnt und zuletzt mit Ammoniak neutralisirt, noch ein Mal mässig eingeengt und noch ein Mal mit Wasser versetzt, hingestellt. Nach einigen Tagen wurde die abgeschiedene antimonige Säure gesammelt und so wie sie scharf erhitzt worden war, gewogen. Man kann, nach meiner Erfahrung, mit dem einfachen betreteten Wege der Antimonabsonderung zufrieden sein, insbesondere wenn man das Ammoniak

nicht im Ueberschusse zusetzt, denn nicht allein das Aetzkali, sondern auch das Aetz- und kohlensaure Ammoniak verbinden sich mit einem Theile des oxydirten Antimons. Stehen diese Lösungen aber lange an der freien Luft, so wird der bedeutendste Theil der Verbindungen wieder ausgeschieden und abgesetzt.

Aus der zurückbleibenden Flüssigkeit, aus der das Antimon abgeschieden war, wurde das Arsenik als Schwefelarsenik durch Schwefelammonium mittelst Digestion weggenommen, so dass nur noch das gleichfalls gebildete Schwefelkupfer am Boden des Kolbens blieb.

Die Lösung des Arseniks in Schwefelammonium ward durch Essigsäure zersetzt und schwach sauer gemacht. Die so behandelte Flüssigkeit, sammt dem Niederschlage, in ein Sandbad, welches so lange gelinde warm erhalten wurde, bis kein Geruch nach Schwefelwasserstoff mehr wahrgenommen wurde, hingestellt. Hiernach wurde das Schwefelarsenik gesammelt, gut getrocknet und sodann davon ein bekannter Theil durch rauchende Salpetersäure und darnach durch Königssäure ganz und gar zersetzt und der bei der Schwefelung vorhandene und oxydirte Schwefel durch Chlorbaryum bestimmt. So lernte man die vorhandene Arsenikmenge kennen.

Das Schwefelkupfer durch rauchende Salpetersäure zersetzt und das Kupfersalz durch Aetzkali geschieden und so das Kupferoxyd zur Bestimmung des Metalls genommen.

Die Flüssigkeit, woraus durch Schwefelwasserstoff die genannten Schwefelungen erhalten worden waren, wurden, da sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoff rochen, mit Salpetersäure versetzt, um das Eisenoxydulsalz wieder in Oxydsalz zu verwandeln, hierauf mit Aetzammoniak gesättigt und zwar so, dass ein kleiner Theil des gefällten Eisenoxyds nicht wieder gelöst wurde. So wie dieser Punct erreicht war, wurde alles vom Eisenoxyd vollständig durch neutrales bernsteinsaures Natron ausgetrennt. Das bernsteinsaure Salz mit kaltem Wasser gesüsst und sehr vorsichtig zu Eisenoxyd geglüht.

Die vom Eisen befreite Flüssigkeit wurde nun schwach sauer gemacht und zu ihr Aetzkali überschüssig hinzugegeben. So wurde das Nickel- und Kobaltoxyd zu Boden gesetzt. Die Masse wurde jetzt noch einige Male mit Aetzkali so lange be-

elt, bis kein Ammoniak mehr austrat. Das gesonderte :el- und Kobaltoxyd wurde in Chlorwasserstoff gelöst und mit ammoniak übersättigt. Hiernach wurde die Lösung mit aus- ıchtem Wasser stark versetzt. Zu der noch heissen Flüs- ›it wurde nun Kalilösung gefügt und darnach das Gefäss, , der Kolben, verkorkt. Sobald die Flüssigkeit die blaue e verloren hatte, wurde kein Kali weiter zugesetzt. Das schiedene Nickeloxyd wurde auf einem gewogenen Filter mmelt und mit heissem Wasser ausgesüsst.

Das in der rückständigen Flüssigkeit enthaltene Kobaltoxyd le durch Schwefelammonium ausgeschieden, auf einem Filter mmelt und damit in einem Platintiegel eingeäschert und zer- . Die Masse sodann im Tiegel, mit Salpetersäure gekocht darnach aus dieser Lösung das Kobaltoxyd durch Kalilösung schieden.

So sind durch das mitgetheilte Verfahren aus der *rohen* ıe, so wie sie in der Hütte jetzt zu Zeiten hervortritt, er- :

| | |
|---|---|
| *Eisen* | 68,082 |
| *Schwefel* | 7,818 |
| *Nickel* | 6,518 |
| *Kupfer* | 5,682 |
| *Arsenik* | 5,048 |
| *Antimon* | 3,355 |
| *Kobalt* | 1,672 |
| *Silber* | 0,006 |
| *Blei* | 0,600 |
| | 98,728. |

Aus der *scharf gerösteten* und darauf durch Kohle in ei- Graphittiegel wiederhergestellten Speise wurden dagegen ıieden:

| | |
|---|---|
| *Eisen* | 55,570 |
| *Kupfer* | 19,826 |
| *Arsenik* | 14,820 |
| *Antimon* | 2,952 |
| *Nickel* | 2,952 |
| *Kobalt* | 1,903 |
| *Schwefel* | 1,870 |
| *Silber* | 0,035 |
| *Blei* | Spur |
| | 99,928. |

Ueber das bei der Wiederherstellung der gerösteten Speise gewonnene Werkblei.

Das äussere Ansehen der Werke verrieth einen bedeutenden Kupfergehalt, sie waren aber ungemein geschmeidig und milde.

Sie wurden im Ansiedescherben unter die Muffel gebracht. Hier wurde zuerst von Zeit zu Zeit etwas Salpeter auf die Oberfläche derselben getragen. Zuletzt wurde noch etwas Borax nachgesetzt. Nachdem die Werke noch nicht bedeutend eingeengt waren, wurden sie aus der Muffel genommen. Die Schlacke fand sich blau gefärbt, insbesondere aber war der Ansiedescherben schön kobaltblau glasirt.

Nach dem Erkalten wurden die noch vorhandenen Werke aus dem Scherben herausgenommen und abermals in einem frischen Ansiedescherben, wie vorher, unter der Muffel behandelt. Nach der hinreichenden Verschlackung derselben wurde die Arbeit beendigt. Die Schlacke und der Scherben war jetzt vorwaltend grün gefärbt, nur hier und da waren noch deutliche Einwirkungen des Kobalts wahrzunehmen.

Der eingeengte Werkkönig wurde abgetrieben. Er gab ein Korn, welches in Gold und Silber zerlegt, in 100 Pfund $\frac{550}{669}$ Grän *Gold* und 7 Loth $6\frac{180}{500}$ Grän *Silber* nachwies.

An Kupfer wurden aus den Werken 1,50 p. C. abgeschieden. Von Schwefel fand sich darin auch keine Spur.

Uebersieht man die Resultate der Zerlegung, dann ergiebt sich, dass sich der Mengebestand der Gemischtheile der Speise durch die Röstung und Wiederherstellung des Gerösteten gar sehr verändert hat. Die Werkbleie sind ganz abgeschieden, aber der Silbergehalt in der neu hergestellten Speise ist dennoch verdichtet. Der nun geringe Schwefelantheil der Speise wird mit dem Eisen und Kupfer insbesondere im Verbande stehen. Dass Blei mit den Speisen nicht in Mischung gehen will, kommt dem Hüttenmanne bei der Gewinnung der edeln Metalle Statten. Sind die Speisen an Eisen, Nickel und Kobalt arm, dann scheint das Werklei, ist es zur Hand, schon eher daran zu haften. Die hergestellte Speise hat an Nickel verloren, an Kobalt aber Einiges gewonnen, von beiden Metallen ist aber auch bei der Herstellung der Speise Mehreres in die ausgestossenen Werkbleie getreten. Das hergestellte Blei wird auch auf die

Desoxydation des Kupfers, Nickels und Kobalts eingewirkt haben.

Dass der Schwefel durch die Röstung ziemlich gut zu trennen steht, weiss man längst. So ist es mit dem Arsenik nicht, insbesondere wenn Eisen zugleich auch Kupfer in Berührung stehen. Die arseniksauren Verbindungen, welche sich bei der Röstung erzeugen, sondern, im geschlossenen Tiegel mit Kohle geschmolzen, nur sehr wenig Arsenik ab. Antimon wird im geschlossenen Tiegel leicht hergestellt und geht mit Eisen und auch mit dem Kupfer gern in Verband. So ist es im Gebläseofen, auch im Flammofen, nicht. Mehrere Schmelz-, Verblase- und Gaarmachungsprocesse bethätigen diese Wahrheit. Ist das Antimon aber in geringer Menge mit vielem Kupfer verbunden, so dass es durch das Kupfer leicht gedeckt wird, dann ist es vom Kupfer durch den Oxydationsprocess nicht mehr ganz auszutrennen, auch wenn man einen grossen Kupferverlust nicht beachten will. Noch inniger haftet das Arsenik dem Kupfer an. Das Antimon, noch mehr das Arsenik, hangen auch dem Silber so sehr an, dass es selbst durch die Brennarbeit nicht ganz und gar davon, bis auf die letzte Spur, zu entfernen ist.

Das Schwefelkupfer wird, im Grossen, durch die Röstung noch immer am billigsten entschwefelt. Auch das Eisen wirkt dabei auf dessen Darstellung ein. Eisen entschwefelt das Kupfer sowohl im verschlossenen als auch im offenen Feuer. Das Kupfer steht dem Eisen in der Verwandtschaft mit dem Schwefel nicht vor, wie noch neuerlich gesagt worden ist.

Das Eisen, welches mit dem Sauerstoffe verwandter ist, als das Kupfer, Nickel und Kobalt, wird dadurch um so eher veranlasst, aus der Mischung zu gehen, und in die Schlacke zu treten, während die übrigen hergestellten Bestandtheile des Gemisches, das zugleich desoxydirte Arsenik mit sich verbinden und festhalten.

---

II.

## *Chemische Zerlegung eines Arsenikkieses von der Grube Felicitas, dem Beilehne der Grube Samson, zu St. Andreasberg.*

Vom
vormaligen Berggegenprobirer Wilh. Joh. Jordan.

Die nachfolgenden Arbeiten erlauben das vorliegende Erz zum Arsenikkiese zu rechnen. Obgleich über diese Mineralreihe durch Klaproth, Thomson, Stromeyer, Chevreul und Andere, Licht verbreitet ist, so bleibt doch noch Manches zu wünschen übrig.

Wegen seines, obgleich sehr unbedeutenden Silbergehaltes, insbesondere wegen der daran im frischen Bruche wahrnehmbaren silberweissen Farbe, die ins Zinnweisse geht und der prismatischen Krystallgestalt, mit deutlich wahrnehmbarer blättriger Textur, möchte ich dieses Mineral zu dem von Werner zuerst beobachteten sogenannten *Weisserze*, von einigen Mineralogen auch *edler Arsenikkies* genannt, legen.

Die Bestandtheile des zu Bräunsdorf vorkommenden Weisserzes sind, so weit mir bekannt ist, nicht genau bestimmt, der Silbergehalt desselben findet sich von 6 Lth. bis zu 2 Mark angegeben, allein durch eine Gegenprobe, welche ich in Bezug des Silbergehalts mit dem bräunsdorfer Weisserze angestellt habe, bin ich zu glauben geneigt, dass es, ist es *rein*, in dieser Hinsicht vom andreasberger Erze nicht verschieden ist.

Es ist in feinen meist spiessigen krystallinischen Theilen innig in Quarz eingeschlossen und darneben von einigen grössern und kleinern Kalkspathaussonderungen hier und da begleitet. In den Jahren 1830 und 1831 ward dieses Erz in ziemlich bedeutender Menge gefördert.

Vor dem Löthrohre auf der Kohle stösst das Mineral Arsenikdämpfe aus und lässt dann ein röthlichbraunes Pulver zurück. In der Glasröhre erhitzt, giebt es zuerst wenig schmuzig pomeranzengelbes, dann schwärzlichbraunes und endlich metallisches Sublimat von Arsenik. Es wurde also hierbei, neben dem Arsenik, eine Schwefelverbindung angezeigt.

Zu den nachfolgenden Versuchen habe ich nur solche Stückchen ausgeschlagen, in denen das Erz allein mit Quarz verwachsen war.

Zuerst suchte ich die qualitative Beschaffenheit des Mineralstoffes durch mehrere zum Theil mühevolle Versuche zu ermitteln, es ergab sich darnach, dass demselben kein Kobalt, Nickel, Wismuth und Antimon, auch kein Zink beigemischt war, sondern, dass er allein aus *Arsenik, Eisen, Schwefel* und einer unbedeutenden Menge *Silber* zusammengesetzt ist.

Hiernach wählte ich den folgenden Zerlegungsweg.

*a.*

100 Pfund Erzpulver wurden im Kolben mit Königswasser aufs Sorgsamste zersetzt, sodann mit Wasser genugsam verdünnt und einige Tage zur Seite gestellt. Hiernach wurde das Klare abgeseihet und der Bodensatz mit Wasser, welches mit etwas Königssäure geschärft war, genau ausgesüsst. Er bestand aus Quarz und Chlorssilber, welches durch Aetzammoniak vom Kiesel genau geschieden wurde, und, gut ausgeglüht, das Gewicht von 64 Pfunden gab.

Um des Silbergehalts vollkommen gewiss zu sein, wurden noch ein Mal 400 Pfund des Arsenikerzes, welches in den feinsten Staub zerrieben war, mit Königswasser zersetzt und einige Male scharf eingeengt, dann wieder stark mit Wasser verdünnt, sodann nach einigen Tagen vom Bodensatze durch das Filter befreit, gut ausgesüsst und hiernach mit Aetzammoniak in einem lose verschlossenen Kolben in Digestion gebracht und endlich mit Ammoniak gut ausgesüsst. Aus der ammoniakalischen Flüssigkeit wurde hiernach, nachdem sie zuvor noch mit einigen Tropfen Chlorwasserstoff versetzt worden war, das Chlorsilber durch Schwefelsäure ausgeschieden, darnach mit Wasser verdünnt und das Chlorsilber gesammelt und gewogen und so von 400 Pfund Erz, so wie es einbricht, $\frac{1}{2}$ Loth Silber erhalten.

Auch durch das Ansieden des quarzigen Erzpulvers mit Kornblei und borsaurem Natron wurde durchs Abtreiben des Ansiedkönigs aus 100 Pfund des Minerals $\frac{1}{8}$ Loth Silber gewonnen.

Das Zurückgebliebene wurde noch ferner durch Alkali auf-

geschlossen, jedoch ohne irgend etwas Fremdartiges aus sich auszuscheiden.

*b.*

Aus der durch Filtration von *a* erhaltenen Lösung wurde die Schwefelsäure durch Chlorbaryum abgeschieden. Der gewonnene schwefelsaure Baryt gab 3 Pfund 2 ½ Loth Schwefel an.

*c.*

Aus der sauern von *b* geseiheten Flüssigkeit wurde, nachdem der bei *b* etwa im Ueberschuss zugesetzte Baryt durch wenig Schwefelsäure ausgeschieden war, das Arsenik durch Schwefelwasserstoffgas als gelbes Schwefelarsenik gefällt. Durch die verdünnte Flüssigkeit wurde das Schwefelwasserstoffgas bis zur völligen Sättigung derselben hindurch geleitet, und hiernach wurde sie so lange im warmen Sandbade erhalten, bis auch aller Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden war. Es erfolgten 51 Pfund Schwefelarsenik. Ein Theil dieses Schwefelarseniks wurde mittelst Königssäure zersetzt, dann der dabei befindliche Schwefel durch Chlorbaryum gefunden und so das Gewicht des Arseniks durch Abzug des Schwefels erhalten. Es ergaben sich 19 Pfund 29 Loth Arsenik.

*d.*

Die von *c* zurückgebliebene Flüssigkeit wurde mit Salpetersäure versetzt und aufgekocht, sodann daraus das Eisenoxyd mittelst Ammoniak geschieden; dieses gab, behutsam geglüht, 18 Pfund 25 Loth Oxyd = 13 Pfund 6¼ Loth Eisen.

Das einbrechende mit Quarz gemengte Mineral besteht demnach in 100 Pfund aus:

| | |
|---|---|
| *Arsenik* . . | 19,906 |
| *Eisen* . . . | 13,195 |
| *Schwefel* . . | 3,078 |
| *Silber* . . | 0,004 |
| *Kiesel* . . | 64,000 |
| | 100,183. |

100 Pfund reines Weisserz berechnen sich darnach zu:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *Arsenik* | 55 | Pfund | — | Loth | oder | 55,000 |
| *Eisen* | 36 | - | 14 | - | - | 36,437 |
| *Schwefel* | 8 | - | 11 | - | - | 8,344 |
| *Silber* | - | - | $^5/_{14}$ | - | - | 0,011 |
| | 99 | Pfund | $25^5/_{14}$ | Loth | | 99,792. |

Die Zerlegung legt dar, dass das gewonnene Erz zur Bearbeitung auf Silber nicht geeignet ist; es möchte sich etwa zur Gewinnung des Giftmehls, so wie zur Darstellung noch einiger anderer Arsenikpräparate eignen.

Ist es Einfachschwefeleisen und Anderthalbarsenikeisen und ist mit einer Formel Fe S + $Fe^2 As^3$ genützt?

---

## III.

## *Untersuchung des Wetterstedt'schen sogenannten Marine-Metalls.*

Vom

Dr. Joh. Ludw. Jordan zu Clausthal.

Im Jahre 1833 erregte das Wetterstedt'sche sogenannte Marine-Metall einige Aufmerksamkeit. Man schrieb (S. Neue Zeitung und Hamburgische Address-Comptoir-Nachrichten, den 4. März 1833, Nr. 54.): „Baron Wetterstedt ist es gelungen, sein Marinemétall zum Beschlagen der Schiffe darzustellen. Das Metall, heisst es, ist frei von oxydatischen Eigenschaften. Die Mischung soll das Ankleben aller schädlichen Stoffe im Meereswasser behindern.“

„Das Marinemetall soll vom Chlorwasserstoff nicht angegriffen werden. Zwischen Eisen und Marinemetall soll kein Abnagen Statt finden.“

„Ein Pfund Marinemetall kostet 5 Schilling Bco., für 2 Schilling Bco. wird das Pfund zurückgenommen, wenn es abgerissen ist.“

„Proben des Metalls sind bei den H. H. Hunt, Carr und Hunt in der grossen Reichenstrasse in Hamburg zu haben.“

„Kupfer zum Beschlagen kostet das Pfund 10 Schilling Bco.“ Und von Stockholm aus im Hamburger Correspondenten von 1833 den 5. März Nr. 62: „Der Freiherr v. Wetterstedt, Bruder des Staatsministers, hat eine Zusammensetzung

von Blei und Antimon erfunden, die er Marinemetall nennt. Die Masse dient zum Beschlagen der Schiffe. Wetterstedt hat auf diese Erfindung in England ein Patent genommen. Er steht bereits mit einem Uebernehmer in England in Compagnie. Man hat in Stockholm angehalten, das Marinemetall zollfrei einführen zu dürfen, um damit Versuche zu machen."

Ich zerlegte in dieser Zeit zwei Proben des Marine-Metalls, und theile hier noch jetzt Einiges von diesen Untersusuchungen mit der Anfrage mit, was wohl aus dieser Angelegenheit, von der ich seit obiger Zeit nichts gehört habe, obgleich sie sich so ungemein nützlich ankündigte, geworden sein mag?

Die 2 zerlegten Marine-Metallproben waren in Platten von etwa $^2/_3$ Linien stark ausgewalzt.

Das Metall ist härter und fester als gemeines Blei, hat jedoch noch eine bedeutende Geschmeidigkeit, fast wie gemeines Blei. Die Eigenschwere der ersten Probe zeigte sich = 11,204, die der zweiten = 11,053.

Beide Marine-Metallproben sind aus *Blei, Antimon* und *Quecksilber* zusammengesetzt, und zeigen daneben noch als zufällige Bestandtheile des Materials, woraus das Marine-Metall gebildet ist, eine bedeutende Kupfer- und sehr geringe Eisenspur.

Bei der Zerlegung des Marine-Metalls habe ich das Blei ein Mal schwefelsauer, ein ander Mal als Chlorblei und auch mit der nöthigen Vorsicht als Schwefelblei abgeschieden und darnach bestimmt.

Das Quecksilber wurde metallisch, durch Chlorwasserstoff mit etwas anhangendem Antimon, welches davon wieder getrennt wurde, und auch metallisch, aus einer alkoholischen Lösung des Quecksilberchlorids, mittelst saurem Zinnchlorür getrennnt, gewonnen.

Hiernach ergab sich der Bestand der ersten Probe in 2 Gramm.

| | |
|---|---|
| *Blei* . . | 1,888 |
| *Antimon* . | 0,086 |
| *Quecksilber* . | 0,026 |
| | 2,000. |

Darnach ergiebt sich der Bestand des Marine-Metalls in 100 Theilen:

| | |
|---|---|
| *Blei* . . | 94,4 |
| *Antimon* . | 4,8 |
| *Quecksilber* . | 1,8 |
| | 100,0. |

Die zweite Marine-Metallprobe ergab zwar die Gemischtheile der ersten, jedoch etwas mehr Antimon und nur bis gegen 0,75 p. C. Quecksilber. Das Quecksilber war in der ersten Probe, obgleich insbesondere auf der Oberfläche der Bleche ausgebreitet, auch im Gemische wahrzunehmen. Bei der zweiten Probe schien es dagegen vorzüglich auf die Oberfläche des Metalls aufgetragen und so bei der Auswalzung desselben darauf verbreitet zu sein.

Das Wetterstedt'sche Marine-Metall enthält zwar kein wasserzerlegendes Metall, allein dennoch möchte es durch Meerwasser, im steten Einflusse der Atmosphäre, endlich auch zerlegt werden. Ob dessen übrige Eigenschaften dasselbe aber zur Anwendung der Schiffbeschläge, von der Billigkeit desselben abgesehen, insbesondere empfehlen, muss ich dahin gestellt sein lassen.

Ich habe im Jahre 1833 zwar schon irgendwo, ich meine in einem Hamburger Blatte, gelesen, dass mit dem in Rede stehenden Marine-Metalle Schiffe beschlagen und in See gegangen wären, über den Ausfall dieser Versuche ist mir nichts bekannt geworden.

Die Mischung des Marine-Metalls kann keine Schwierigkeit darbieten; sie kann aus gemeinem Bleie und dem sogenannten Hartbleie (Antimonbleie) deren Bestand übrigens vorher genau bekannt sein muss, zusammengesetzt werden. Die Mischung kann in gusseisernen Geschirren bewerkstelligt werden. Die grösste Achtsamkeit wird in Hinsicht der Temperatur beim Giessen des Gemisches für das Walzwerk Statt finden müssen.

Eine nach der vorstehenden Zerlegung der ersten Marine-Metallprobe zusammengesetzte Mischung zeigte, gegossen, die Eigenschwere = 11,032. Aus einem Klumpen zu $\frac{3}{8}$ Linien starken Platten gehämmert wurde die Dichtigkeit des Gemisches = 11,433 gefunden. Gewalzt wird sie sehr wahrscheinlich zum

Mittel der beiden angegebenen Dichtigkeiten, d. h. zu 11,232 gelangen.

Es scheint sehr wahrscheinlich, dass das Marine-Metall zur Bedachung, so zu Röhren, anwendbarer als das gemeine Blei sein wird. Es steht in den Harzer Hütten insbesondere leicht darzustellen.

---

## IV.

## *Bestimmung zweier neuen Glanze aus Sibirien.*

Von

August Breithaupt.

Es sind in neuerer Zeit mehrere Specien der Ordnung der Glanze bekannt geworden, welche aus Schwefelantimon und Schwefelblei bestehen. Unter Mineralien, welche neuerlich das kaiserlich russische Berg-Corps nach Freiberg gesendet, befinden sich zwei neue Verbindungen der Art, die sich mineralogisch eben so durch die Höhe ihres specifischen Gewichts, als chemisch durch den beträchtlichen Bleigehalt auszeichnen. Nachdem ich die mineralogische Untersuchung derselben beendet hatte, war Hr. Gewerken-Probirer Plattner so gütig, eine chemische folgen zu lassen.

### 1. *Plumbostib.*

Glanz, metallisch.

Farbe, Mittel zwischen gemein blaugrau und stahlgrau.

Derbe Massen, welche aus deutlichen krummen und dünnen Stängeln zusammengesetzt sind, an denen einige laterale Spaltungsrichtungen wohl zu erkennen, wenn auch nicht näher zu bestimmen sind. Die spanförmigen Bruchstücke der dem Asbeste nicht unähnlichen Structur haben sehr scharfe Ecken.

Nicht sonderlich schwer, fast leicht zerspringbar.

Wenig spröde, fast milde.

Härte = $2\frac{1}{2}$ bis $3\frac{1}{2}$.

Specifisches Gewicht = 6,181.

Wenn auch einige Aehnlichkeit mit dem Chalybin oder Jamesonit Statt findet, so besitzt doch dieser die ungemein deutliche basische Spaltbarkeit und ein specifisches Gewicht, welches nur 5 . 7 erreicht.

Auf den Klüften sitzt ein dünner Ueberzug einer schmuziggelben Oker.

Der Fundort ist die Algatschinski - Grube bei Nertschinsk im sibirischen Gouvernement Irkuzk. —

Das chemische Verhalten ist folgendes:

Im Glaskolben giebt dieses Mineral bei schwacher Hitze zuerst etwas Schwefel, dann ein rothes Sublimat von Schwefelarsen, und bei stärkerer Hitze schmilzt es.

In der offenen Glasröhre giebt es schweflige Säure, Antimonoxyd, arsenige Säure und antimonigsaures Bleioxyd, wobei es ebenfalls zum Schmelzen kommt.

Auf Kohle giebt es bei der ersten Einwirkung der Hitze eine blaue Flamme von brennendem Schwefel, dann schmilzt es und beschlägt die Kohle stark mit Antimonoxyd und später auch mit Bleioxyd; es dauert aber nicht lange, so ist es bis auf einige kleine metallische Körner verflüchtigt, welche sich wie reines Blei verhalten.

Wird ein nicht zu geringer Theil dieses Minerals auf Kohle neben wenig Borax so lange im Reductionsfeuer behandelt, bis derselbe verflüchtigt zu sein scheint, so zeigt sich das Boraxglas farblos, es färbt sich aber sehr schwach gelb von einem geringen Eisengehalt, wenn es auf Platindrath im Oxydationsfeuer umgeschmolzen wird.

Dieses Mineral besteht demnach aus:

Schwefel,
Blei, nach einer besondern Probe 58,8 p. C.,
Antimon,
Arsen und
Eisen, (sehr wenig).

Der Chalybin enthält nur 38 bis 40 p. C. Blei.

### 2. *Embrithit.*

Mit diesem Namen, von εμβϱῖθης, d. i. lastend, auffallend schwer, sei ein zweiter Glanz bezeichnet, welcher durch sein hohes specifisches Gewicht alle ähnlichen Verbindungen von Schwefelantimon und Schwefelblei übertrifft.

Glanz, metallisch, glänzend bis wenig glänzend, im Striche etwas lebhafter.

Farbe, gemein bleigrau, unbedeutend dunkler als der gewöhnliche Antimonglanz.

Derb und sphäroïdische Massen. Structur krystallinisch klein und feinkörnig, im Grossen beinahe wie schiefrig. Es lässt sich nur eine Spaltungsrichtung erkennen.

Nicht sonderlich schwer zerspringbar.

Milde.

Härte = $2^3/_4$ bis $3^1/_2$.

Specifisches Gewicht = 6,292 bis 6,311.

Die grösste Aehnlichkeit hat dieses Mineral mit dem körnig blättrigen Antimonglanze von Goldkronach in Baiern und von Magurka in Ungarn; allein beide haben eine Eigenschwere, welche 4,6 noch nicht übersteigt.

Der Fundort des Embrithits ist ebenfalls die Algatschinski-Grube bei Nertschinsk.

Das Mineral wird von einer festen stroh- bis wachsgelben Kruste umgeben, welche Bleioxyd, Kupferoxyd, Antimonoxyd und etwas Wasser enthält, und die aus der Umwandlung des Glanzes entstanden zu sein scheint.

Vor dem Löthrohre verhält es sich ganz ähnlich wie Zinkenit, nur mit dem Unterschiede, dass er für sich auf Kohle nicht so stark decrepitirt. Zinkenit wiegt bei einem Bleigehalte von 31 bis 32 p. C. höchstens 5,3.

Die Bestandtheile sind:

Schwefel,
Blei, 53,50 p. C.,
Antimon, viel,
Kupfer, 0,80 p. C.,
Silber, 0,04 p. C.

# Mittheilungen vermischten Inhalts.

---

## 1) *Ueber die alkalische Reaction verschiedener kohlensaurer Salze*

sind vom Dr. Pleischl*) sorgfältige Versuche angestellt worden. Der Vf. fand schon 1821, dass der Verdampfungsrückstand des Püllnaer Mineralwassers alkalisch reagire, ein Umstand, den er der Gegenwart eines löslichen kohlensauren Salzes zuschrieb. Bei der Untersuchung fand sich indessen keine Spur von einem solchen in dem Salze. Dagegen fand der Vf., dass die völlig neutrale schwefelsaure Magnesia alkalisch reagire und auch in dem Püllnaer Wasser diese Reaction veranlasse. Auch das Wasser der Prager Brunnen reagirt nach des Vf. Versuchen alkalisch. Die Ursache ist die Gegenwart von kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia in diesen Wässern. Der Vf. prüfte verschiedene Arten von kohlensaurem Kalk sowohl mit Lackmus als Veilchensyrup auf ihre Reaction und fand, dass Kreide, carrarischer Marmor, weisser Kalkstein von Czimelitz in Böhmen, Kalkspath u. s. w. alkalisch reagiren. Gleiches Verhalten zeigten Arragonit, Strontianit, Witherit. Auch der Kalk, mittelst Kohlensäure in Wasser aufgelöst und mit Kohlensäure, so weit diess möglich ist, gesättigter kohlensaurer Kalk (doppeltkohlensaurer Kalk?) reagirte gegen Lackmus alkalisch. Ein ähnliches Verhalten zeigte ferner kohlensaure Magnesia nach dem sorgfältigsten Auswaschen. Noch deutlicher war die alkalische Reaction beim löslichen Bicarbonat. *Magnesit* grünte Veilchensyrup und bläuete geröthetes Lackmuspigment, wiewohl langsam.

*) Zeitschrift für Physik u. s. w. 1837. 2 Hft.

---

### 2) *Ueber den Gurhofian.*

Ist vom Dr. v. Holger eine ausführliche Abhandlung erschienen *). Dieses Mineral, welches seinen Namen nicht ganz mit Recht führt, da es sich nicht beim Gurhof, sondern in der Gegend von Ansbach findet, besteht nach Klaproth aus 70,5 kohlensaurem Kalk und 29,5 kohlensaurem Talk, weshalb es dem Dolomit nahe gestellt wurde, der aus

53,7 kohlens. Kalk
45,4 — Talk

besteht.

Der Vf. fand im Gurhofian

53,9 kohlens. Kalk
41,5 — Talk
3,5 Thonerde
0,9 Kieselerde,

also wesentlich die Zusammensetzung des Dolomit.

Die Beobachtungen des Vf. weisen nach, dass der Gurhofian ein Product der Zerstörung des Serpentins durch locale äussere Einflüsse ist, weshalb er denselben mit dem Namen *Serpentin-Dolomit* bezeichnet.

---

### 3) *Analyse des Agalmatholiths.*

Nach der bisherigen Analysen galt der Agalmatholit für ein Silicat der Thonerde und zwar nach Lychnell's Analyse für $\ddot{A}\,\dddot{Si}_3$.

Die äussern Eigenschaften des Minerals, wodurch es den talkerdehaltigen Silicaten so nahe steht, veranlassten Dr. v. Holger **) zu einer neuen Analyse. Er wählte dazu ein Stück, das unbezweifelt ächter chinesischer Agalmatholith war, und fand dieses zusammengesetzt aus:

*) Zeitschrift für Physik. 1837. 2 Heft.

**) Zeitschrift für Physik u. s. w. 1837. 1 Heft.

| | 1. Analyse. | 2. Analyse. |
|---|---|---|
| Kieselerde | 61,2 | 61,00 |
| Thonerde | 4,4 | 5,0 |
| Kalk | 2,8 | 3,0 |
| Talk | 26,4 | 25,4 |
| Eisenoxydul | 4,2 | 4,2 |
| Manganoxydul | 0,8 | 0,9 |
| | 99,8 | 99,7. |

Im Wesentlichen ist diess

| | |
|---|---|
| Kieselerde | 66,9 |
| Talkerde | 27,7 |
| Thonerde | 5,4 |
| | 100,0, |

as der Vf. durch die Formel $12 \ddot{S}i \dot{M}g + \ddot{S}i_3 \dot{\bar{A}}l$ auszudrük-
›n sucht, die indessen nicht genau mit der Analyse stimmt.

---

4) *Schützenbach's Runkelrübenzuckerbereitung.*

Nach einer Bemerkung in Riecke's Wochenblatt verwan-
›lt Herr Schützenbach die Runkelrübe zuerst durch eine
›hneidemaschine oder Hackmaschine in Schnitte, welche ge-
ocknet werden. Die Ausziehung des Safts erfolgt dann nicht
ırch Alkohol, sondern durch Wasser mit Schwefelsäure. Die
roductionskosten sollen mit Rücksicht auf das geringere Be-
iebscapital und die Ausdehnung der Fabrication auf das ganze
ıhr nicht grösser sein, als bei der französischen Methode, 6
C. Rohzucker aber mit Sicherheit dabei erzielt werden
önnen.

---

5) *Ueber die Bleiglasur irdener Töpfe.*

Diesen vielbesprochenen Gegenstand hat Guibourt neuer-
›h zum Gegenstande einiger Versuche gemacht *). Er be-
erkt, dass man die neuen Töpfe gewöhnlich mit Asche und
'asser auskoche. Um zu erfahren, welche Wirkung diess
ıf die Glasur äussere und in wie weit die Glasur überhaupt

*) Journ. d. chim. medicale. 1836. 4.

Blei an die Nahrungsmittel abgeben könne, die man in solch Töpfen bereitet, stellte er folgende Versuche an.

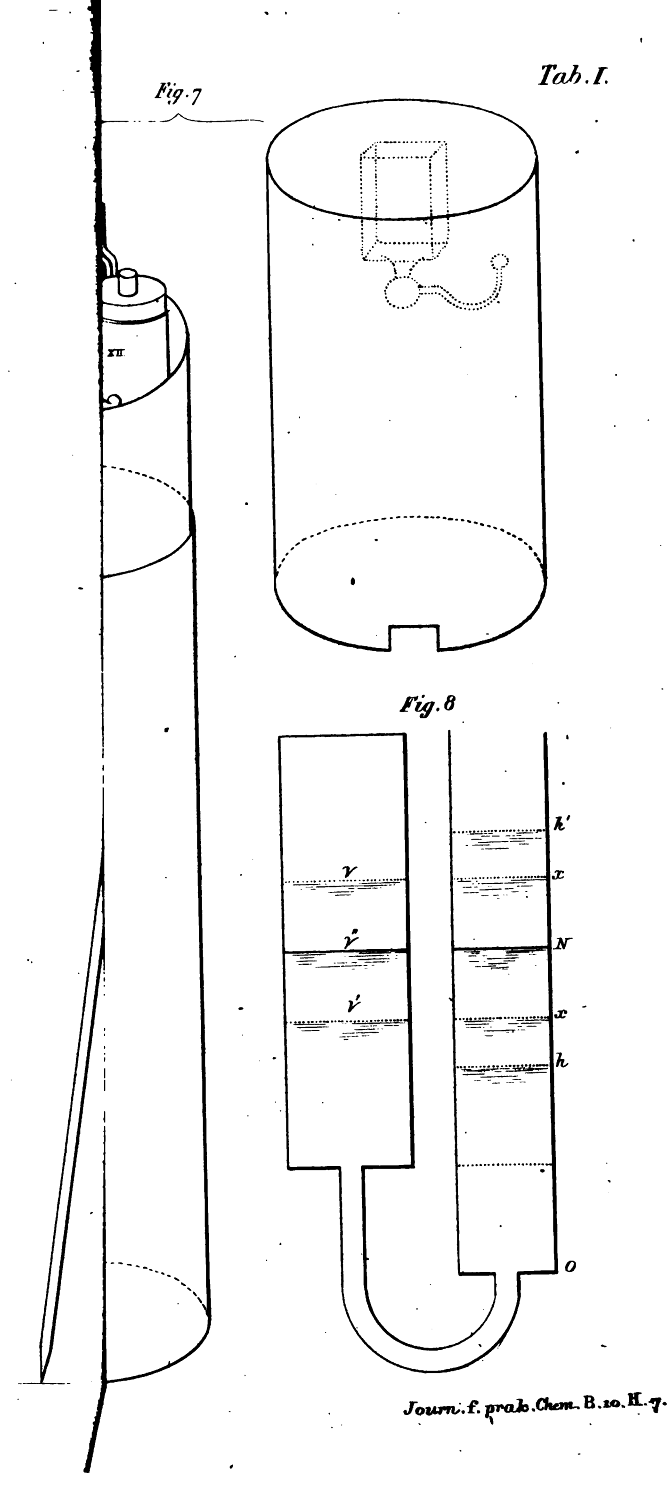
Destillirtes Wasser in einem neuen irdenen Topfe bis einen kleinen Raum eingedampft, enthielt deutliche Spuren Blei.

Aschenlauge verhielt sich auf gleiche Weise und wir nicht stärker als destillirtes Wasser.

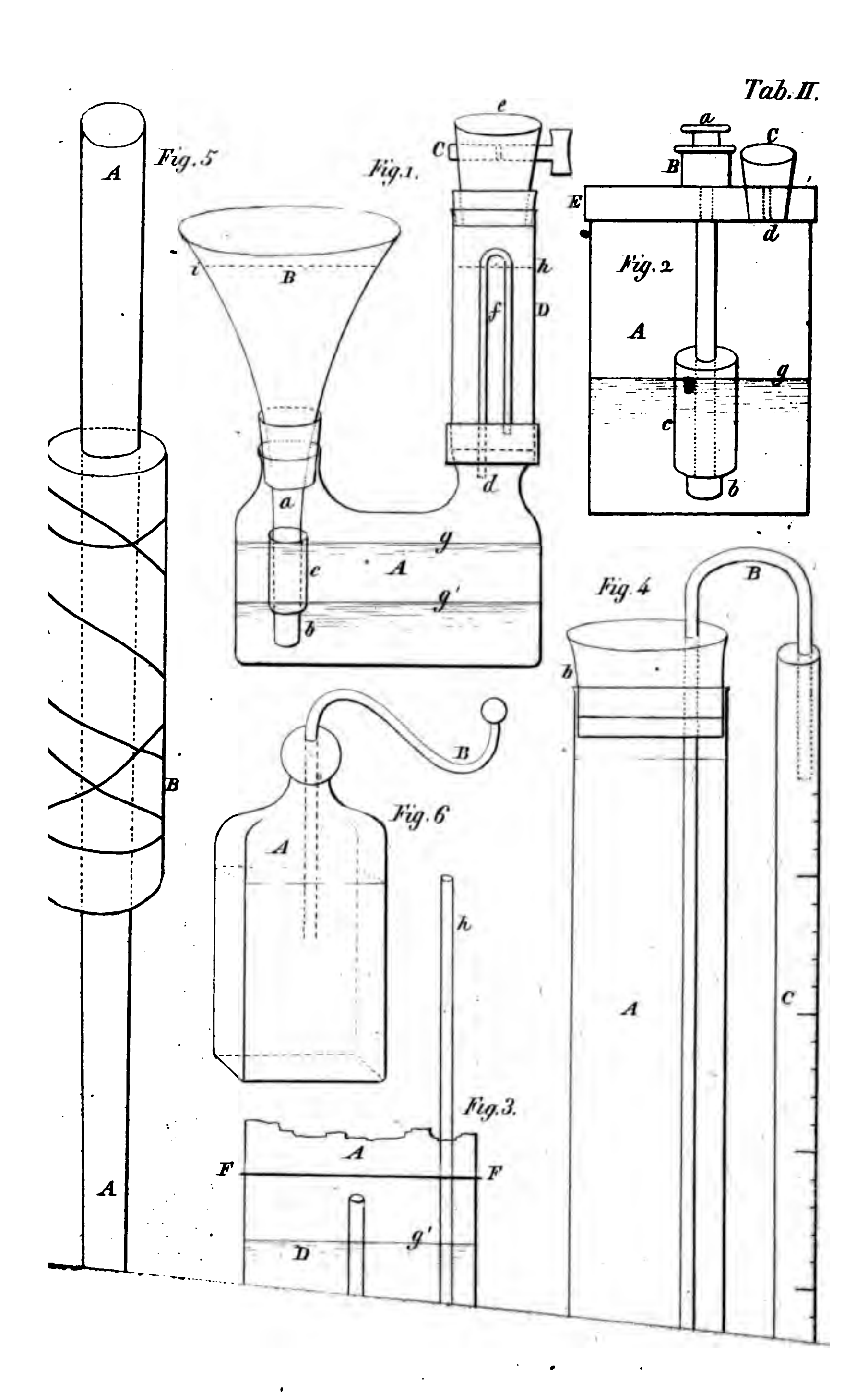
Dagegen wirkte Kochsalz sehr stark auf die Glasur; Koc salzlösungen in neuen glasirten Töpfen gekocht, nahmen b deutende Mengen von Bleioxyd auf. Die Flüssigkeit wur zugleich durch freiwerdendes Natron alkalisch. Auch fa sich eine gewisse Menge Kalk aufgelöst. Diese Einwirkun muss natürlich so lange fortgehen, als noch etwas von de Glasur übrig ist.

Obwohl diese Versuche wenig Werth haben, da der V über die Beschaffenheit der angewandten Glasur nichts Nähe res angiebt und er wohl mit sehr schlecht glasirten Gaschirr operirt hat, so ist doch die starke Einwirkung des Kochsalz auf die Glasur bemerkenswerth und verdient gewiss Berück sichtigung.

---



Tab. I.
Fig. 7
XII
Fig. 8
k'
x
N
x
h
o
Journ. f. prakt. Chem. B. 10. H. 7.


Tab. II.
Fig. 5
A
B
A
Fig. 1.
e
C
B
i
h
f
D
a
c
A
g
g'
b
d
Fig. 2
a
B
c
E
d
A
g
c
b
Fig. 4
B
b
A
C
Fig. 6
A
B
h
Fig. 3.
A
F
F
g'
D

# Pflanzenfaser, Papierfabrication.

## I.

### *Ueber die Fabrication des Strohpapiers *),*

von

PIETTE, Besitzer einer Papierfabrik in Dillingen.

(Aus den Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen. 1837. Erste Lieferung, S. 51.)

Da seit einigen Jahren die Fabrication des Papiers ausserordentlich zugenommen hat, und die Fortschritte der Bildung den Gebrauch dieses unerlässlichen Agens derselben noch täglich vermehren, so scheint, bei der zugleich wachsenden Seltenheit des Urstoffs, die Zeit gekommen zu sein, wo es unumgänglich nöthig ist, ernsthaft daran zu denken, wie man durch irgend einen andern geeigneten Stoff jenem Mangel zu Hülfe kommen könne. Wenn man nun die verschiedenen Substanzen, bei welchen man die Möglichkeit vermuthet, Papier aus ihnen zu machen, betrachtet, so bemerkt man keine, welche mehr dazu geeignet zu sein scheint, als Stroh. Es gehört wie Hanf, Flachs und Baumwolle zum Pflanzenreich, besteht wie Hanf und Flachs aus starken Längenfasern, ist wie sie der Fäulniss wenig ausgesetzt und lässt sich überall um

*) Herr Piette hatte seiner Abhandlung, welche er im August vorigen Jahres an den Verein zur Beförderung des Gewerbsfleisses in Preussen einsendete, Proben der verschiedenen Papiersorten beigegeben und bemerkt in einem Schreiben vom 4. October, dass er beabsichtige, mit Nächstem ein besonderes Werk darüber herauszugeben, welches von Mustern jener Papiere begleitet sein werde.

geringen Preis in grosser Menge haben. Wir wollen daher genauer untersuchen, in wie weit das Stroh nach seiner natürlichen Beschaffenheit wirklich zur Papierfabrication dienlich sein kann, und welche Verrichtungen nöthig sind, um es zu verarbeiten und zu bleichen.

Eine Substanz, welche zur Papierfabrication geeignet sein soll, muss sehr feine und fein zertheilte Fasern haben, welche von der Flüssigkeit durchdrungen werden können, die man anwendet, um einen Brei aus ihnen zu machen. Diese Fasern müssen sicht leicht von einander trennen lassen ohne zu zerreissen und einen dünnen Brei geben, dessen Theilchen weich, fein und flockig sind; sie müssen sich von Neuem in einander schliessen und nach ihrer Vereinigung durch Trocknen fest werden.

Bei der Untersuchung zeigt sich nun, dass das Stroh aus gelben Fasern besteht, die durch eine harzige Materie mit einander verbunden sind *). Diese Materie löst sich in Alkalien auf. Die in Freiheit gesetzten Fasern sind weich und flockig, wie die des Hanfes, lassen sich von Flüssigkeiten durchdringen, zu einem Brei umschaffen und wieder zu dünnen Blättern vereinigen. Es ist also vorauszusehen, dass es möglich ist, Papier aus Stroh zu verfertigen und man hat auch darüber schon seit vielen Jahren eine Menge verschiedener, mit mehr oder weniger Erfolg gekrönter Versuche angestellt.

Der Erste, welcher sich damit beschäftigt zu haben scheint, ist Johann Schäffer, in Regensburg. 1765 gab er ein Werk „Versuche über die Papierfabrication ohne Lumpen" heraus und lieferte darin einen Probebogen von Strohpapier. Seine Ver-

*) Die Materie, welche die Fasern des Flachses, des Hanfes und des Strohes verbindet, ist eigentlich kein Harz, sie hat aber die Haupteigenschaften des letzteren, sie löst sich in Alkalien auf und wird durch Salzsäure in Flocken niedergeschlagen. Sie enthält nicht, wie der Saft der Bäume, Gerbestoff und Gallussäure, ist aber zu betrachten als ein aus Schleim (mucus) und mehreren Salzen zusammengesetzter Pflanzenchylus. Die Analyse des Strohes kann uns über diesen seine Fasern zusammenhaltenden Stoff einige Vorstellung geben.

100 Theile Weizenstroh liefern: Pottasche 12,5, Phosphorsaures Kali 5,0, Chlorkalium 3,0, Schwefelsaures Kali 2,0, Phosphorsaure Erden 6,2, Kieselerde 61,5, Metalloxyde 1,0, (Verlust 7,8).

suche scheinen keine weitern Folgen gehabt zu haben, bis 1822 Matthias Coop, in England, über diesen Gegenstand ein Patent erhielt. Etwas später beschäftigten sich auch Nesbitt und Guestier, aus London, mit dieser Sache. Die Fabricationsweise dieser letztern ist mir unbekannt. Das abgelaufene Patent des erstern giebt folgende Methode an.

„Für jedes Pfund Stroh löst man in einem Gallon Wasser „(ungefähr 4 Preuss. Quart) zwei Pfund frischen Kalk. Man „schneidet das Stroh in Stücke von 2 Zoll, und lässt es wäh„rend einer halben Stunde in einer grossen Menge Wasser, „zwei Gallon für jedes Pfund, kochen. Das Stroh bleibt nach„her während 8 Tagen in der Kalkauflösung, dann wird es „gewaschen und wieder in einer grossen Menge Wasser ge„kocht. Diese Operation wiederholt man, und setzt, um dem „Stoff eine angenehme Farbe zu geben, für 36 Pfund Stroh „1 Pfund krystallisirte Soda hinzu. Die Substanz wird wie„der gewaschen, gepresst und dann auf die gewöhnliche Weise „verarbeitet."

Nicht weniger beschäftigte man sich in Frankreich mit diesem wichtigen Gegenstand, und seit 1801 sind dort sieben Patente über die Verfertigung von Strohpapier ertheilt worden. Man behauptet sogar, dass mehrere Fabricanten das Stroh im Ganzen verarbeiten und einige Zeitungen ein solches Papier liefern. Was mich aber veranlasst, dieser Behauptung keinen vollen Glauben zu schenken, ist der hohe Preis der Lumpen in Frankreich, das Stillschweigen meiner Correspondenten, die mir jeden wichtigen Gegenstand über Papierfabrication mittheilen, und endlich der Umstand, dass eine Probe, welche mir von dort als Strohpapier zugeschickt wurde, nach genauer Betrachtung und sorgfältiger Analyse ein Lumpenpapier zu sein schien *). Dabei bemerke man noch, dass in Frankreich

*) Die Fasern der Lumpen und des Strohes zeigen, wenn man sie durch das Vergrösserungsglas betrachtet, einen bedeutenden Unterschied. Die Fasern der Lumpen sind dicht und haben eine flokkige Gestalt; die des Strohes sind dünn, kurz und nackt. Wer einige Erfahrung in der Sache besitzt, unterscheidet Strohpapier schon durch das Gefühl beim Reiben, Zusammenlegen, Zerreissen.

die gefärbten Lumpen, welche man leicht bleichen kann *), meistens zu Packpapier verbraucht werden. Dieses beweist, dass man das Stroh, wenigstens nicht in seinem natürlichen Zustand, braucht.

Anders soll es in Polen sein, wo Herr Heinch, in Okaniew bei Warschau, eine Fabrik angelegt hat, in welcher man nur aus Stroh Pappendeckel und Packpapiere verfertigt, auch in Deutschland und in der Schweiz, wo unter andern Estler und Schinz sich lebhaft mit dieser Fabrication beschäftigten und durch den Druck ihre Verfahrungsweise bekannt gemacht haben.

„Ich brachte in eine Bütte, sagt Schinz, 50 Pfund ge„hacktes Weizenstroh, setzte 40 Pfund gelöschten Kalk und so „viel Wasser zu, als genug war, eine Art von Teig daraus „zu bilden. Das Gemenge wurde alle Tage durchgearbeitet, „indem es in eine andere Bütte gebracht wurde. Diese Mani„pulation wurde 15 Tage hindurch wiederholt. Das Stroh wurde „hierauf in den Hammertrögen auf dieselbe Art, wie die Lumpen, „zermalmt. Die Hammertröge sind hierzu mehr geeignet, als die „Holländer. Nachdem das Stroh auf solche Art in einen Teig „umgewandelt worden, wurde es mit einer gleichen von gro„ben Lumpen herrührenden Masse versetzt, und man liess „dann die gemengten Substanzen, wie gewöhnlich, durch die „Raffinir-Holländer gehen. Auf diese Weise erhielt ich ein „halbgeleimtes und sehr starkes Papier von einer sehr ange„nehmen gelblichen Färbung."

Herr Estler bediente sich folgender Weise:

„Das Stroh von verschiedenen Getreidegattungen wird, „um es zur Fabrication gemeiner sowohl, als feiner Papiersor„ten brauchbar zu machen, vorläufig einer dreifachen Behand„lung unterworfen, nämlich einer Beize mit Aetzlauge und der „chemischen Bleiche."

„Zur Bereitung der Aetzlauge werden auf einen Eimer „Wasser 2 Pfund Pottasche und 6 Pfund ungelöschter Kalk ge„nommen. In die durchgeseihte, von Kalk befreite, Lauge

*) Siehe die Notiz über das Bleichen des Lumpen von H. W. v. Kurrer, in den Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses 1830. S. 161.

„wirft man so viel geschnittenes Stroh, als sie fassen kann. „Wird eine Stunde lang Siedhitze angewendet, so erweicht sich „das Stroh so sehr, dass es sich mit den Fingern zerreiben lässt „und die Fasern sichtbar werden. Die Lauge wird sodann „vom Stroh abgelassen, und durch Zusatz von $1/2$ Pfund Pott„asche nebst 6 Pfund Kalk zum fernern Gebrauch wieder tauglich „gemacht. Das abgelaugte und mit Wasser ausgesüsste Stroh „wird in eine sehr leichte Stampfe gebracht, welche blos den „Zweck hat, die Gliedknoten der Halme zu zerquetschen, da„mit das Bleichmittel in alle Fasern besser und gleichförmi„ger eindringen und schneller wirken kann.“

„Die Bleiche geschieht mittelst flüssigem Chlor, womit „das gebeizte und zerquetschte Stroh so lange behandelt wird, „bis es die gewünschte Weisse hat. Sodann wird die Flüs„sigkeit vom gebleichten Stroh abgelassen, letzteres mit rei„nem Wasser ausgesüsst, gelinde gestampft, in den Hollän„der, und von da in die Schöpfbütte gebracht. Die weitere „Behandlung ist übereinstimmend mit jener des Leinenpapiers.“

Endlich habe ich in meinem „Traité de la fabrication du papier“ folgende Methode angegeben *).

„Nachdem man 210 Pfund Stroh genommen, und letzteres in ungefähr 2 Zoll lange Stücke zerschnitten hat, kocht man es in 1200 Quart Wasser. Anfänglich schwimmt es oben auf, allein nach und nach fällt es zum Theil zu Boden, und das Wasser nimmt eine dunkelbraune Farbe an, wird syrupartig und verbreitet einen Geruch, ähnlich dem, welcher in den Brauereien herrscht. Man wäscht darauf das Stroh in fliessendem Wasser und kocht es von Neuem 2 Stunden lang mit derselben Quantität Wasser. Auch dieses färbt sich wieder, obgleich die Farbe weniger dunkel ist. Bei diesen beiden Operationen, die den Zweck haben, einen Theil der Farbe auszuziehen und das Erweichen der Fasern vorzubereiten, verändert sich das Stroh nicht merklich; es erscheint eben so fest, eben so zähe und fast eben so gelb. Nach diesem zweiten Kochen wirft man das Stroh in Kalkmilch, bestehend in 870

*) Ins Deutsche übersetzt von Herrn Bergcommissär Dr. Karl Hartmann. Ich benutze die Uebersetzung.

Quart Wasser und 107 Pfund frischgebranntem Kalk, und lässt es darin 8 Tage lang maceriren, wobei es zwei Mal täglich umgerührt wird. Vom zweiten Tag an wird das Stroh biegsamer, am dritten löst sich die oberste Schale von den Röhrchen ab, und es wird immer weicher, bis man es am achten Tage herausnimmt und in fliessendem Wasser wäscht, um die Kalkmilch daraus zu entfernen.

Man lässt darauf das Stroh noch 4 Stunden kochen, worauf es sehr weich ist, die klebrige Materie erscheint zum Theil zerstört, und die Fasern trennen sich von einander. Den folgenden Tag kocht man es abermals und setzt 4 Pfund Pottasche zu, um die Farbe heller zu machen; alsdann wirft man es in Macerationsgefässe. Es wird dasselbe nur schwierig warm, und an den Rändern der Gefässe fängt das Eingeweichte von selbst an zu trocknen, jedoch trägt die im Innern herrschende Feuchtigkeit noch dazu bei, die Fasern zu erweichen. Es zerreibt sich alsdann leicht und wird ungefähr nach einer Stunde in eine feine Materie verwandelt, die zum Verarbeiten geeignet ist. Sie lässt sich leicht behandeln, und giebt ein gelbes Papier von geringer Festigkeit, welches aber zum Schreiben benutzt werden kann, wenn man es leimt. In dem Verhältniss von einem Theil auf vier Theile Lumpen vermengt, giebt das Stroh ein gelbliches Product, welches hinlängliche Festigkeit besitzt und mit Vortheil als gewöhnliches Schreibpapier benutzt werden kann.

Das Stroh lässt sich nur schwer bleichen. Der Chlorkalk hat keine merkliche Einwirkung auf dasselbe. Im gasförmigen Chlor verliert es etwas von der Intensität seiner Farbe. Wollte man das Stroh vollkommen bleichen, so müsste man es in eine grosse Bütte, oder in eine luftdicht verschlossene Kammer bringen, in derselben schweflische Säure entwickeln und es häufig laugen."

Da nun sowohl die von mir angegebenen, als auch die andern oben beschriebenen Methoden Papier aus Stroh zu verfertigen mit grossen Schwierigkeiten verbunden sind und eine besonders kostspielige Verarbeitung erfordern, so habe ich die Versuche wiederholt, um eine Abkürzung jenes weitläufi-

gen Verfahrens zu finden, und im Grossen darnach zu arbeiten. Das Resultat meiner Versuche will ich hier mittheilen.

Das Pflanzenreich liefert uns zweierlei Stroh, das von Getreide, und das von Hülsenfrüchten. Die erste Art ist Stroh von Roggen, Weizen, Gerste oder Hafer, die zweite Art kommt von Bohnen, Erbsen, oder Linsen. Der Mais reiht sich wegen seiner Blätter, die man allein zur Verfertigung des Papiers gebrauchen kann, den Hülsenfrüchten an.

Dieser Ordnung nach wollen wir nun untersuchen 1) wie man die einzelnen Arten von Stroh in ihrem natürlichen Zustand zu Papier oder Pappendeckeln verarbeiten kann, und welche Eigenschaften die so erhaltnen Producte haben; 2) wie man Stroh bleicht, um weisses Papier daraus zu erhalten.

---

## 1) *Von der Verarbeitung des Strohes im natürlichen Zustande.*

### a. Getreidestroh.

Einige vorläufige Operationen, die man für jede Art von Getreidestroh anwenden muss, sind das Sortiren, das Schneiden und das Wannen.

Viele Pflanzen, die im Getreide wachsen, widersetzen sich den Mitteln, die man anwendet, um das Stroh zu erweichen und weiss zu machen; sie müssen also nothwendiger Weise entfernt werden. Das ausgesuchte Stroh wird in Stücke geschnitten, welche 2 bis 3 Linien lang sind. Dazu kann man mancherlei Maschinen gebrauchen, die bekannteste ist die gewöhnliche Hächsellade. Auf ihr kann ein Mann in 12 Stunden gegen 6 Centner schneiden. Die angegebene Grösse von 2 bis 3 Linien ist nöthig, damit man die Gliedknoten besser von den Röhrchen scheiden kann. Lässt man die Knoten unter den Röhrchen, so erhält man ein unvollkommenes Product und leidet einen bedeutenden Verlust. Die Röhrchen verwandeln sich nämlich leichter in einen Brei und würden beim Waschen grösstentheils verloren, wenn man die ganze Masse so verarbeiten wollte, das auch die Knoten weich würden. Wenn

aber die Knoten nicht hinreichend erweicht werden, so erhält man ein sehr rauhes Papier. Mit einer guten Wannmühle, wie man sie gewöhnlich gebraucht, um das Getreide zu wannen, ist die Sonderung der Knoten von den Röhrchen leicht, da ein Mann und ein Kind in einer Stunde 4 bis 5 Centner wannen.

Nach diesen vorläufigen Verrichtungen fangen diejenigen an, welche zum Zwecke haben, die Fasern des Strohes durch Zersetzung der klebrigen Materie in Freiheit zu setzen. Versuche haben mir gezeigt, dass es völlig unmöglich ist, aus geradeweg gemahlenem Stroh Papier zu machen.

*Roggenstroh.* Das Roggenstroh, welches an klebrigen oder harzigen Materien am reichsten und desswegen am härtesten ist, erfordert die meiste Arbeit, um jene Materie zu zerstören, behält aber immer noch einen bedeutenden Theil derselben zurück und liefert desswegen das härteste Papier.

Nachdem man das Stroh, wie wir oben bemerkt haben, sortirt, beschnitten und gewannt hat, werden die Röhrchen in einem grossen Kessel durch Dampf oder directes Feuer in reinem Wasser gekocht. Man drückt das Stroh ein und wendet einige Kraft an, um den Kessel so voll als möglich zu bringen, beschwert auch den Deckel. Wenn das Wasser anfängt zu kochen, so drängt sich das Wasser nach oben, bald aber setzt sich das Stroh so, dass es kaum mehr die Hälfte des Raums einnimmt. Man verstärkt nun das Feuer, und lässt die Masse während 3 Stunden kochen. Diese erste Operation, welche zum Zweck hat, das Stroh so zu erweichen, dass man es zu Halbzeug umarbeiten kann, um dessen Fasern für die Wirkung der Lauge verzubereiten, nimmt dem Stroh seine natürliche hellgelbe Farbe und ändert sie in Rothbraun. Das Stroh ist zwar noch hart, hat aber wegen der Feuchtigkeit, die es ganz durchdringt, seine Elasticität verloren, und schon scheint die Oberhaut sich loszuheben.

Das aus dem Kessel genommene Stroh wird nun, wie die Lumpen, in Halbzeug verwandelt, in eine Lauge von 2 Pfd. Pottasche und 50 Pfd. frischen Kalk auf 100 Pfd. Stroh gebracht, und wieder während 3 Stunden gekocht. Die Lauge, welche stärker auf das in Halbzeug verwandelte Stroh einwirkt, hat nach diesen 3 Stunden ihre ätzende Kraft verloren, nachdem sie angefangen

hat, die klebrige Materie zu zerstören und die Röhrchen zu erweichen. Sie ist doch nicht hinreichend um dem Roggenstroh die nöthige Biegsamkeit geben zu können. Deswegen vermindert man nach 3stündigem Kochen das Feuer, lässt die Lauge durch einen am Boden befindlichen Hahn ablaufen, dreht den Hahn wieder zu und giesst, ohne das Stroh wieder herauszunehmen, sogleich eine frische Lauge in den Kessel. (1 Pfund Pottasche und 30 Pfund Kalk für 100 Pfund Stroh). Nachdem die Masse 3 Stunden gekocht hat, wiederholt man noch zwei Mal die nämliche Operation mit derselben Lauge. Es kommen also 6 Laugen auf das Stroh. Nach dem vierten Kochen ist das Stroh weich, die Fasern trennen sich von einander und geben nach ihrer Zermahlung einen gehörigen Brei.

Die Lauge hat die klebrige Materie des Strohes aufgelöst und führt sie mit sich, dadurch sie syrupartig, dunkelbraun geworden, und einen Bodensatz liefert. Dieser besteht aus Strohtheilchen und den Substanzen, welche die Lauge und die harzige Materie bilden, als Pottasche, Kalk, Kieselerde und mehreren Salzen. Obschon die Pottasche bei den verschiedenen Laugen in geringer Quantität zugesetzt wird, so wirkt sie doch merklich auf die klebrige Materie; wollte man keine Pottasche anwenden, so würde das Stroh nicht ganz erweicht und man erhielte kein vollkommenes Product.

Was die Knoten betrifft, so werden sie auch in reinem Wasser, aber während 12 Stunden gekocht, dann als Halbzeug, wie die Röhrchen, in die Lauge gebracht und sechs Mal hinter einander unter den nämlichen Umständen, wie jene, gekocht. Dann lassen sie sich verarbeiten. Sie erfordern also beinahe noch ein Mal so viel Arbeit als die Röhrchen.

Das Roggenstrohpapier ist gelblichbraun, hat eine ausserordentliche Stärke und kann in mancher Hinsicht mit dem Pergament verglichen werden. Ungeleimt hält es die Dinte beinahe so gut, wie ganz geleimtes Papier, besonders wenn der Zeug wenig gewaschen wurde, und die durch die Lauge aufgelöste Materie grösstentheils in der Masse zurückbleibt. Es ist nicht so biegsam als Weizenstrohpapier, ist aber stärker und zu Packpapier ganz besonders geeignet.

*Weizenstroh.* Das Weizenstroh ist weicher, als das

Roggenstroh. Es wird zuerst während 3 Stunden in reinem Wasser gekocht, hierauf in Halbzeug verwandelt und 3 Stunden in einer Lauge von 2 Pfund Pottasche und 50 Pfund frischem Kalk auf 100 Pfund Stroh gekocht. Die Lauge wird abgegossen und noch zwei Mal (1 Pfund Pottasche und 30 Pfund Kalk auf 100 Pfund Stroh) erneuert. Dann ist das Weizenstroh ebenfalls brauchbar. Die Gliedknoten werden wie die des Roggenstrohes verarbeitet. — Das Weizenstroh zermalmt sich leicht, es bildet einen sehr magern Zeug, der auf der Form bald trocknet und schnell verarbeitet sein will.

Das Strohpapier hat eine helle, lebhaft gelbe Farbe, ist nicht so stark, als Roggenstrohpapier, bricht aber nicht so leicht, wenn man es biegt und hat auch einen, wiewohl schwächern, natürlichen Leim.

*Gerstenstroh.* Das Gerstenstroh nähert sich viel dem Weizenstroh, obschon es weicher und reicher an Blättern ist. Doch hat es das Eigene, dass seine Gliedknoten, wenn sie auch nicht so zahlreich sind, als bei dem andern Stroh, vielmehr den Erweichungsmitteln widerstehen. Nachdem die Knoten in Wasser gekocht und in Halbzeug reducirt sind, werden sie mit 8 frischen Laugen während 24 Stunden gekocht. Um die viele Mühe zu sparen, kann man die Gliedknoten nach dem ersten Kochen in einen Faulkeller werfen und während 4 Wochen maceriren lassen, wie man früher den Gebrauch für Lumpen hatte. Die Röhrchen werden nach dreistündigem Kochen in reinem Wasser in Halbzeug verwandelt, und noch einmal in 2 frischen Laugen hinter einander gekocht.

Die Masse von Gerstenstroh arbeitet sich eben so leicht, als die von Weizenstroh. Das Papier ist etwas dunkler und hat ungefähr die nämliche Stärke und den nämlichen Leim. Da es nun weniger Arbeit erfordert, so ist es dem Weizenstroh vorzuziehen, wenn man es übrigens so billig haben kann.

*Haferstroh.* Die Materie, welche die Fasern des Haferstrohes zusammenhält, ist nicht so reich an Bindungsstoff, als bei dem andern Stroh, enthält weniger Salze, aber mehr Wasser und befindet sich darin in geringer Menge. Desswegen ist dieses Stroh das zarteste und erfordert weniger Arbeit, um weich genug zu werden.

Nachdem es sortirt, geschnitten, gewannt, in Wasser gekocht und in Halbzeug verwandelt ist, wird es ein Mal während 3 Stunden in einer Lauge, die aus 2 Pfund Pottasche und 50 Pfund Kalk bereitet ist, gekocht. Dann zerreibt es sich unter den Fingern und hat die erforderliche Biegsamkeit. Dieser Zeug verarbeitet sich noch leichter, als der von dem andern Stroh, trocknet so schnell, dass er anstatt auf dem Filz zu kleben, leicht an der Form hangen bleibt. Desswegen muss er mit kaltem Wasser und schnell verarbeitet werden. Er giebt vorzügliche Pappendeckel, welche biegsam sind ohne zu brechen und eine gehörige Stärke haben.

Das Papier hat eine angenehme, hellgelbe Farbe, ist vielleicht nicht so stark als das früher beschriebene, dient aber gut zum Einpacken und Schreiben und besitzt eine natürliche halbe Leimung.

Da das Haferstroh so wenig Arbeit erfordert, so ist zu bedauern, dass man es nicht in grosser Menge haben kann, indem es meistens zum Füttern verbraucht wird. — Ebenso ist es auch mit dem Stroh von Hülsenfrüchten; manche Art derselben ist besonders zur Papierfabrication geeignet, aber nicht in bedeutender Masse vorhanden.

b) Stroh von Hülsenfrüchten.

Obschon das Stroh von Hülsenfrüchten, wenigstens das der Erbsen, Bohnen und Linsen, einige Aehnlichkeit mit dem Getreidestroh hat, so nähert es sich doch mehr dem Hanfstroh. Mit ihm hat es nicht nur die Fasern, und die klebrige Materie, sondern auch noch das gemein, dass es Sprossen giebt. Da es aber schwierig wäre, die Fasern von den Sprossen zu trennen, und diese letztern auch wegen der Höhlung des Halms nicht so beträchtlich sind, so kann man alles zusammenlassen und verarbeiten. Die Sprossen bilden, wenn sie gemahlen sind, zwar kein Gewebe, doch tragen sie mit den Fasern gemischt zur Ausfüllung des Papiers bei und schaden seiner Stärke nur wenig.

Die vorläufigen Operationen, von welchen beim Getreidestroh die Rede war, das Sortiren, Schneiden und Wannen sind hier weder nöthig, noch anwendbar; man findet darunter

wenig fremde Pflanzen. Die Unregelmässigkeit dieser Gewächse lässt es nicht zu, sie wie Stroh in regelmässige Stückchen zu schneiden; auch sind die Knoten beinahe nicht härter, als die Röhrchen und können darunter bleiben. Das Stroh wird zuerst in unregelmässige Stücke von 3 bis 8 Zoll gehackt, nachher durch einen gewöhnlichen Lumpenschneider, oder eine Maschine der Art zerrissen.

*Erbsenstroh.* Dieses Stroh scheint durch einige besondere Eigenschaften zur Papierfabrication geeignet. Es hat an sich etwas Klebriges, welches den Leim des Papiers vermehren könnte, seine Gliedknoten sind nicht so hart, seine Hülsen sind zart, die Blätter sind es ganz besonders, und die Stengel haben wenig Holz. Um es gehörig zu verbrauchen, müsste man die Gliedknochen, die Röhrchen, die Schoten und die Blätter, jedes besonders, verarbeiten. Da dieses aber zu schwierig ist und man selbst die Stengel nicht einmal absondern kann, so muss alles zusammen verarbeitet werden, natürlich mit der Gefahr, viel von der feinen Masse zu verlieren und kein so vollkommnes Product zu erhalten.

Obschon die Hülsen und die Blätter des Erbsenstrohes weich sind, so muss doch das Ganze wegen der Stengel, der Röhrchen und der Knoten, einer ziemlich langen Reihe von Manipulationen unterworfen werden, um zur Papierfabrication brauchbar zu sein. Nachdem alles zerschnitten, während 3 Stunden in reinem Wasser gekocht, und zu Halbzeug umgearbeitet worden ist, wird es in eine Lauge gebracht, wo für 100 Pfund Stroh 2 Pfund Pottasche und 60 Pfund Kalk genommen werden. Die Lauge wird nach dreistündigem Kochen abgegossen und noch zwei Mal, und zwar mit 1 Pfund Pottasche und 50 Pfund Kalk erneuert. Der stärkere Zusatz von Kalk hat zum Zweck, die Stengel so zu erweichen, dass sie im Holländer ganz fein zerrieben, und mit dem Waschwasser grösstentheils ausgeschwemmt werden. Desshalb muss man auch das Stroh von Erbsen, Bohnen und Linsen länger waschen, als das andere Stroh.

Das Erbsenstroh zermahlt sich leicht, arbeitet sich gut auf der Form, trocknet schnell ein, und giebt ein rothgelbes Papier von ziemlich angenehmem Aussehen. Wenn es nicht

in einer zu starken Lauge gekocht ist, so bemerkt man, wenn man es durch das Licht betrachtet, in seinem Gewebe einen Theil von den nicht zerriebenen Stengeln. Es sieht nur dann gleichförmig aus, wenn das Stroh gehörig gekocht wurde, rein zermahlen und gut ausgewaschen. Für Packpapier ist dieses freilich nicht nöthig, kann aber bei weissem Papier nicht unterlassen werden. Das Papier von Erbsenstroh ist übrigens fest, bricht nicht, wenn man es zusammenfaltet, und ist als Packpapier recht brauchbar.

*Bohnenstroh.* Das Stroh der welschen Bohnen giebt ein hellbraunes Papier, von geringer Festigkeit; durch einen Zusatz von Lumpen erlangt es hinlängliche Stärke um zu Packpapier zu dienen. Dieses Stroh enthält mehr Stengel, als das Erbsenstroh; es braucht darum eine Lauge mehr, muss feiner gemahlen werden, und verarbeitet sich nicht so leicht. Bei ihm ist der besondere Umstand, dass das Wasser, in welchem man es kocht, statt wie bei jedem andern Stroh gelblich-roth zu sein, ins Graue fällt. Durch Alkalien bekommt es die braune Farbe. Die graue Farbe kommt daher, dass die oberste Haut des Bohnenstrohs schwarz wird, wenn es eine Zeit lang gelegen hat, und die innern Theile weiss bleiben. Das Bohnenstroh ist leicht zu bleichen und verdient in dieser Hinsicht beachtet zu werden.

*Linsenstroh.* Das Linsenstroh nähert sich sehr dem Erbsenstroh; seine Fasern haben die nämliche Gestalt und beinahe die nämliche Farbe, sie bilden auch einen magern Zeug. Er hat aber mehr holzige Theile und kann desswegen, obschon wie Erbsenstroh verarbeitet, doch für sich kein Papier geben. Mischt man es aber mit eben so viel Zeug von Lumpen, so giebt es ein rothgelbes, ziemlich starkes Packpapier.

*Maisstroh.* Weit fester und von einer ganz andern Beschaffenheit sind die Blätter des Mais. Nachdem man sie geschnitten, in Wasser gekocht und in Halbzeug umgearbeitet hat, werden sie mit 40 Pfund Kalk und 1 Pfund Pottasche gelaugt. Dieses ist hinreichend, um die harzigen Theile zu zerstören. Der Zeug mahlt sich etwas schwieriger, arbeitet sich nicht so leicht auf der Form und zieht sich während des Trocknens sehr zusammen, giebt aber ein festes Papier, wel-

ches viele Aehnlichkeit hat mit dem Pergament- oder Lederpapier, und fast die nämliche Stärke besitzt. Seine Farbe ist schmutzig gelb. Es ist reicher an natürlichem Leim, als das andere Strohpapier und bleibt, auch wenn es geglättet wird, rauh beim Schreiben. Beim Reiben bricht es. Zu Packpapier und Pappendeckel wäre dieses Strohpapier das vorzüglichste, wenn man es recht in Menge haben könnte.

Wir haben nun gesehen, dass eine jede Art von Stroh, besonders verarbeitet, in ihrem natürlichen Zustand durch einfache, leichte und wohlfeile Arbeit zur Papierfabrication brauchbar wird. Es zeigte sich, dass das Roggenstroh wegen seiner Menge und seiner Beschaffenheit vorzuziehen ist, und dass Strohe von Weizen, Gerste und Hafer zwar weniger Arbeit erfordern, aber kein so festes Product geben. Erbsenstroh ist brauchbar zu Packpapier, Bohnenstroh lässt sich gut bleichen; vom Linsenstroh ist wenig zu hoffen. Maisstroh liesse sich mit vielem Vortheil verarbeiten, wenn es leichter zu haben wäre.

Es bleibt nun die Frage übrig: wie man die verschiedenen Arten Stroh bleichen könne, um sie so gut wie Lumpen zu feinem Papier anzuwenden. Vorher wollen wir aber noch einige allgemeine Bemerkungen über die Fabrication des Strohpapiers überhaupt mittheilen.

Jenachdem das Stroh im Holländer gemahlen, oder im Hammerstock gestampft wird, zeigt sich ein auffallender Unterschied im Papier. Wenn es nämlich im Hammerstock, wo es 8 bis 10 Stunden gehen muss, gewaschen und zerrieben wird, so hat das Papier ein öliges Ansehen, ist durchsichtig, gleichförmig, frei von Knoten und ungeriebenem Zeug, klingender und stärker. Wird es aber im Holländer gemahlen, so braucht es zwar nur zwei Stunden, das Papier hat das ölige und durchsichtige Ansehen nicht, es hat aber nicht die nämliche Stärke, bricht eher und zeigt ein ungleiches Gewebe. Die Ursache dieser Erscheinung lässt sich wohl einsehen. Im Hammerstock wird das Stroh zerquetscht und nicht zerschnitten, daher bleiben seine Fasern länger. Diese längern Fasern vereinigen sich leicht und bilden darum ein kernhaftes Papier. Durch das lange Zerreiben verschwinden alle Knoten und die

in den Pflanzen enthaltene ölige Materie wird auch dadurch frei. Im Holländer wird dagegen das Stroh mehr zu kurzen und körnigen Fasern zerschnitten. Diese schlingen sich nicht so durch einander, setzen sich vielmehr über einander und geben darum kein so festes und gleichförmiges Fabricat. Da nun das Packpapier stark und fest sein muss und ein öliges Ansehen ihm nichts schadet, so muss man dafür den Hammerstock gebrauchen; für weisses Papier ist aber das ölige Ansehen schädlich, darum kann für solches nur der Holländer angewendet werden. Mischt man aber mehr oder weniger Lumpen mit dem Stroh, so ist es einerlei, wo man dasselbe mahlt. Geschieht es im Holländer, so erhält es doch seine gehörige Stärke; geschieht es in der Stampfmühle, so verliert sich das ölige Ansehen. Auch ist es in keinem Fall und bei keinem Stroh schädlich, wenn man ihm Lumpen beimischt. Der Fabricant muss dieses nach seinen Umständen ermessen.

So ist es auch mit dem Kochen im Wasser und in heissen Laugen. Dieses ist nicht nöthig und lässt sich durch ein mehr oder weniger langes Eintauchen in Wasser und Lauge ersetzen. In diesem Fall legt man das Stroh während 14 Tagen in Wasser, verwandelt es in Halbzeug, und wirft es dann in die Lauge. Hier bleibt es 3 bis 8 Wochen, jenachdem es hart ist. Die Lauge wird alle 8 Tage erneuert und jeden Tag durch einander gerührt. Steht aber das Brennmaterial nicht zu hoch und erlauben es die Umstände, so ist es immer besser, das Stroh durch Kochen zu behandeln. Dieses kostet nicht so viel Arbeit und erfordert weniger Zeit. Der Zeug wird mehr zart und verursacht weniger Verlust. Der Verlust hängt sehr davon ab, wie der Zeug gewaschen wird; aber auch hier kann man, wie wir bald sehen werden, die Sache so einrichten, dass er doch nur unbedeutend ist.

---

## 2) *Vom Bleichen.*

Die Hauptmittel, welche sich zum Bleichen des Strohes darbieten, sind: Pottasche und Soda, Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure und Chlor.

Das Chlor wird auf eine dreifache Art gebraucht, luftförmig, an Wasser gebunden, oder mit einer Base, z. B. Natron

und Kalk, verbunden. Da man in Fabriken das Einfache suchen und so viel als möglich weitläufige Processe, besonders chemische, die immer schwierig sind, zumal wenn der Fabricant sich nicht eigens damit beschäftigen kann, vermeiden muss, so ziehe ich das mit Kalk oder Natron verbundene Chlor dem andern vor, ohne jedoch dieses ganz auszuschliessen. Nichts ist leichter, als der Gebrauch dieser Mittel. Die Weise, diese Salze zu bereiten und ihre Auflösung zu machen, findet sich in allen technischen Büchern und ich kann dorthin verweisen.

Die erste Methode das Stroh zu bleichen, ist diese: Nachdem es, wie oben beschrieben, gekocht, in Halbzeug reducirt und gelaugt ist, wird es in eine Natronlauge gelegt (5 Pfund Soda auf 100 Pfund Stroh); hier bleibt es 54 Stunden, dann wird es ausgewaschen und kommt in ein schwefelsaures Bad (3 Pfund Säure auf 100 Pfund Stroh). Die zwei Bäder werden wiederholt und die Masse zwischen jedem gut ausgewaschen. Nun wirft man das Stroh in eine Auflösung von Chlorkalk (8 Pfund Chlorkalk auf 100 Pfund Stroh). Wir ziehen den Chlorkalk dem Chlornatron vor, da er kräftiger und billiger ist. In dieser Auflösung lässt man den Zeug 24 Stunden und rührt ihn alle 6 Stunden um. Dann ist das Stroh gewöhnlich weiss. Sollte dieses aber der Fall nicht sein, was von der Art des Strohes abhängt, so müssen die verschiednen Operationen wiederholt werden, bis es die gehörige Weisse besitzt.

Der Verlauf dieser Arbeiten liefert einige interessante Beobachtungen. In den Laugen hat der Zeug eine mehr oder weniger braungelbe Farbe; kommt er ins Natronbad, so wird diese dunkel, aus dem Rothen ins Gelbe ziehend. In der Säure wird diese weissgelb. Kommt er von da wieder in das Natron, so wird sie wieder röthlich, dann in der Säure wieder weissgelb, jedoch wird bei jedem Bad die Farbe, welche sie auch sein mag, schwächer, bis sie endlich durch den Chlorkalk ganz zerstört wird.

Zuweilen sind diese plötzlich entstehenden Farben sehr stark; dieses hängt von der Menge des Alkalis, der Säure, oder des Chlors ab. Es ist nöthig, sich an die angegebenen

Verhältnisse der bleichenden Stoffe zu halten, da, wenn man zu wenig davon anwendet, der Zeug nicht weiss wird, und wenn man zu viel davon nimmt, andere Nachtheile entstehen. Zu viel Alkali giebt dem Zeug eine braunrothe Farbe, die man ihm nicht mehr nehmen kann, zu viel Säure verbrennt den Stoff, zu viel Chlor erfordert ein langes Waschen und schadet dem Papier. Die oben angegebenen Verhältnisse zeigten sich mir nach vielen Versuchen als die richtigsten.

Es ist nöthig, zwischen jedem Bad die Strohmasse gehörig zu waschen und sie jedes Mal von dem Alkali, von der Säure und von dem Chlorkalk zu befreien. Geschieht dieses bei dem ersten nicht, so neutralisirt sich das Alkali durch die Säure, und diese bleibt ohne Wirkung; bleibt Chlorkalk im Stoff, so zieht dieser die Feuchtigkeit der Luft an und zerstört nach und nach das Papier. Aber dieses Waschen ist beim Bleichen das Schwierigste, es mag nun im Holländer, im Hammerstock, oder in Bütten geschehen. Es ist immer langweilig und mit Nachtheil verbunden. Wird nämlich der Zeug im Holländer, oder im Hammerstock gewaschen, was nur da geschehen kann, wo noch Kraft übrig bleibt, die andern Maschinen zu betreiben, so geht gar viel von dem Zeug verloren. Es wird nämlich dabei immer noch mehr zertheilt, die feinsten Theile gehen mit dem Wasser fort, und oft geben 100 Pfund Stroh kaum 20 Pfund Papier. Will man aber den Zeug in Bütten, oder sonst in Gefässen waschen, so hat man eine lange, weitläufige Arbeit und erhält doch nur ein unvollkommenes Resultat.

Der Verein für Gewerbfleiss in Preussen setzte in den Verhandlungen vom Januar und Februar 1831 demjenigen Papierfabricanten die silberne Denkmünze und 100 Thaler aus, welcher bei der Anwendung des Chlors, oder Chlorkalks, als Bleichmittel der Lumpen, oder des Papierstoffes folgendes Verfahren, um die letzten Spuren des Chlors und der Schwefelsäure aus dem Zeug zu entfernen, einer genauen Prüfung unterwerfen und zugleich ermitteln würde, wie es am besten ausgeführt werden könnte, und dann die Resultate dieses Verfahrens, in Vergleich zu dem gewöhnlichen bei der Anwendung der Chlorbleiche, sowohl hinsichtlich des Kostenpuncts, als der Vorzüge des Fabricats am vollständigsten nachweisen würde.

„Die mit Chlor oder Chlorkalk gebleichten Lumpen, oder „der Papierstoff wird mit Wasser gewaschen, darauf mit ver„dünnter Schwefelsäure behandelt, um Kalk und Eisenoxyd „zu entfernen, hierauf wieder mit Wasser ausgewaschen, dann „mit reiner Natronlauge, um die noch rückständige Säure zu „neutralisiren. Ist dieses geschehen, so wird im Holländer, „oder einer andern Vorrichtung, gehörig nachgewaschen, um „alle Salztheile vollkommen zu entfernen."

Ich bin überzeugt, dass man auf die angegebene Weise seinen Stoff von Säure, Chlor oder sonstigen fremden Theilen befreit, aber welche Reihe von Manipulationen, wie viele Auswaschungen sind erforderlich!

Herr H. W. v. Kurrer schlägt vor, die Masse in nicht zu eng geflochtenen Weidenkörben in den Bach, oder in Flusswasser zu bringen, und sie mit Stöcken so lange zu waschen, bis man denkt, dass sie frei sei von Säuren oder Chlor; oder noch besser, statt der Weidenkörbe hölzerne Kästen, gleich den Fischkästen, zu nehmen, welche an den drei das Wasser berührenden Wänden viele Löcher hätten, damit das unreine Wasser beim Auswaschen schnell ablaufen, und durch frisches stets ersetzt werden könne. In diesem Kasten wird die Masse vermittelst hölzerner Stösser ausgestossen und gut gewaschen.

In meinem genannten Werke gab ich selbst folgende Methode an, die mir vortheilhaft scheint. Man verfertigt eine runde Kiste aus Drathgewebe, macht durch sie eine Axe und legt die Zapfen dieser Axe so auf Pfannen, dass der Kasten wenigstens der Hälfte nach wagerecht im Wasser liegt. Nun lässt man ihn durch irgend eine Vorrichtung, z. B. einen ledernen Riemen, oder eine Kette, in Verbindung mit dem Wasserrad, beständig herumtreiben. So wird die Masse ohne Mühe recht gut gewaschen.

Erlauben die Umstände es nicht, dieses Verfahren anzuwenden, so kann man eine viereckige Bütte auf dem Boden mit einem Drathgewebe versehen, und in dieser einen Zeugrührer anbringen, der auf irgend eine Weise beständig gedreht wird. Ein regelmässiger Wasserstrom bringt fortwährend so viel Wasser in die Bütte, als durch das Drathgewebe herausfliesst. Die Masse wird dann in der Bütte durch den Rührer in beständiger Bewegung gehalten, und ohne kostspielige Ar-

heit ausgewaschen. Zwei oder drei Bütten sind hinreichend, um in wenig Zeit eine grosse Menge Stroh ohne vielen Verlust zu waschen. Man kann die Operation so lange fortsetzen bis Reagentien zeigen, dass die Masse weder Alkali, noch Säure, noch Chlor enthält.

Es mag nun mit diesen verschiedenen Waschmethoden, die immer ihre Schwierigkeiten behalten, sein wie es will, so wäre es in jedem Fall gut, wenn man sowohl bei Stroh, als bei Lumpen das Waschen vermindern oder ganz entbehren könnte. Ich habe vor, für diesen Zweck einige Versuche zu machen, und will darüber vorläufig einige Worte sagen. — Wenn man eine Methode finden könnte, das Stroh auf einmal zu bleichen, so wäre die Sache sehr vereinfacht und nur ein einmaliges Waschen nöthig. Dazu kann man nur durch gasartiges Chlor, schweflige Säure, oder durch Entwickelung des Chlors aus dem Chlorkalk mittelst einer Säure gelangen. Bedient man sich des Chlors im gasförmigen Zustand, so richtet man eine luftdicht verschlossene Bütte vor, in welche man das Stroh, nachdem es in Wasser gekocht, in Halbzeug reducirt, in Kalk und Pottasche gelaugt und so ausgepresst wurde, dass es nur etwas feucht ist, auf hinlänglich geräumige Horden legt. Diese Horden sind von hölzernen, oder bleiernen, vielfach durchlöcherten Röhren umgeben, aus welchen das in sie aus den Entwickelungsflaschen geleitete Gas über den Zeug strömt. Das Gas greift das Stroh an, die Farbe verschwindet, und es behält nur ein gelblich-weisses Ansehen, welches sich verliert, wenn man den Zeug, ohne ihn zu waschen, in ein Bad von verdünnter Schwefelsäure bringt. Diese rasche Bleiche erfordert aber besondere Sorgfalt, und einige Kenntnisse bei der Bereitung des Chlors. Auch ist oft nur ein Theil der Masse weiss, der andere mehr oder weniger gelb, indem das Chlor sich nicht gleichförmig verbreitet und einen Theil mehr als den andern angreift. Greift es zu viel an, so verbrennt es den Stoff und giebt ihm eine gelbliche Farbe, die ihm nicht mehr zu entziehen ist.

Die schweflige Säure zeigt ungefähr die nämlichen Erscheinungen. Man legt auch das wie oben zubereitete Stroh auf Horden in einen dichten Kasten und setzt diesen mit der Mündung einer mit Schwefel gefüllten, durch irgend eine Vor-

richtung erhitzten Retorte in Verbindung. Das Stroh wird durch die schwefelige Säure angegriffen, verliert etwas von der Stärke seiner Farbe, wird aber erst ganz weiss, wenn es 12 Stunden der Wirkung der Säure unterworfen war.

Diesen beiden, obschon schnellen Bleichmethoden wird man diejenige vorziehen, wo durch irgend eine Säure das Chlor aus dem Chlorkalk entwickelt wird. Nachdem das Stroh gehörig bereitet ist, wird es in ein schwefelsaures Bad geworfen (3 Pfund Säure auf 100 Pfund Stroh). Nach zwölfstündigem Weichen ist die Säure in den Zeug gedrungen und das Bad enthält keine Kraft mehr. Es wird abgegossen, über die Masse sogleich eine Auflösung von Chlorkalk gebracht, und das Ganze durch einander gerührt. Das Chlor entwickelt sich augenblicklich und in solcher Menge, dass man besonders Acht haben muss, um sich vor seinem schädlichen Einfluss auf die Gesundheit zu bewahren.

Es ist nicht leicht zu bestimmen, in welchen Verhältnissen man den Schwefel und den Chlorkalk nehmen soll, da man Chlorkalk von 50 bis 100 p. Ct. hat. Darum ist es zweckmässig, die Stärke des Chlorkalkes zu kennen, da ein Atom Säure ein Atom Kalk zersetzt, also die Operation nicht gelingt, wenn mit schwachem Chlorkalk wenig Säure gebraucht wird, oder wenn man zu viel Säure nimmt. In diesem letztern Fall entwickelt sich kein Chlor, wahrscheinlich wegen der besondern Weise, auf welche die grossen Quantitäten wirken. Man muss also mit Hülfe eines Chlorometers die Kraft des Chlorkalkes untersuchen und nach seiner Stärke die Säure vermehren oder vermindern. Das Chlor zerstört bei seiner Entwickelung die Farbe des Strohes gänzlich; die Säure verbindet sich mit dem Kalk und bildet Gips, welcher, wenn die Operation gut geführt ist, sich in kaum sichtbaren Theilen niederschlägt. Nimmt man zu viel Kalk und Säure, so enthält die Masse zu viel Gips, das Papier ist mit grauweissen Pünctchen besetzt und unbrauchbar. Um diesen Umstand zu vermeiden, kann man statt der Schwefelsäure eine Säure nehmen, die mit Kalk ein auflösliches Salz bildet, z. B. Salzsäure, Salpetersäure, oder Essig, da die mit diesen Säuren gebildeten Kalksalze im Wasser leicht löslich sind. In diesem Fall aber ist die Arbeit dadurch etwas schwierig, dass die Gegenwirkung des Chlors bei

einem auflöslichen Salz nicht so leicht, als bei einem unauflöslichen geschieht, jedoch ist sie sicher, da das Chlor zu dem Wasserstoff, welches ein Bestandtheil der Pflanzenfarben ist, und Kalk zu den Säuren grössere Verwandtschaft hat. Die Operation muss in diesem Fall öfter wiederholt werden. Obschon zu diesem Zweck jede Säure mehr oder weniger dienlich ist, so ziehe ich doch die Salzsäure wegen ihres geringen Preises und ihrer grössere Stärke vor, und arbeite damit, wie mit der Schwefelsäure. Wo aber die Säure theuer ist, kann man das Stroh zuerst der Wirkung der schwefligen Säure aussetzen, wie oben beschrieben, und dann in die Chlorkalkauflösung werfen. Es bildet sich ein auflösliches, schwefligsaures Kalksalz und das Stroh wird eben so weiss.

Diese zuletzt genannten Bleichmethoden ersparen den grössten Theil der Arbeit, da bei ihrem Gebrauch nur eine Waschung nöthig ist. Obschon auch sie mit einigen Schwierigkeiten verbunden sind und manche Arten Stroh, besonders die weichen, leicht zu stark angreifen, so ziehe ich dieselben doch überhaupt den andern Methoden vor und rathe, nach langer Beobachtung, für die verschiedenen Arten Stroh folgende Bleiche an.

Die starke Farbe des Roggenstrohs muss durch das gasförmige Chlor, oder die Zersetzung des Chlorkalks durch Schwefelsäure zerstört werden. Die Masse behält in jedem Fall eine etwas gelbliche Färbung, welche man ihr durch ein Bad von verdünnter Schwefelsäure und durch einen schwachen Zusatz von Blau benimmt. Weizenstroh bleicht sich leicht auf die zu allererst beschriebene Weise; noch leichter durch die Zersetzung von Chlorkalk vermittelst Salzsäure. Weizenstroh ist am zweckmässigsten zum Bleichen, und Roggenstroh ist am besten zum natürlichen Gebrauch. Gersten- und Haferstroh bleichen sich wie Weizenstroh, jedoch etwas schwieriger. Die gelblich-weisse Farbe, welche sie nach der Bleiche behalten, verbessert man durch einen Zusatz von Blau.

Erbsenstroh würde, wegen der Zartheit seiner Fasern, die zuerst beschriebene Bleiche erfordern, muss aber wegen der Stärke seiner Farbe durch Chlorgas gebleicht werden. Bohnenstroh im Gegentheil bleicht sich sehr leicht durch jene Bäder. Es verliert schon in der Säure einen Theil seiner

Farbe, welche der Chlorkalk ganz zerstört. Wäre dieses Stroh häufiger, so könnte man es im Grossen zur Verfertigung von weissem Papier benutzen. Das Linsenstroh verhält sich beim Bleichen wie das Erbsenstroh. Das Maisstroh, welches schon das vorzüglichste Stroh zur Bereitung des Packpapiers ist, bleicht sich durch Zersetzung des Chlorkalks leicht. Es erhält eine angenehme Weisse und kann, wenn man es im Holländer mahlt, das feinste Papier liefern.

Also kann man jede Art Stroh bleichen, um sie zu weissem Papier zu benutzen, so gut wie man sie ungebleicht zu gewöhnlichem Papier verarbeiten kann. Allein dieser Bleiche bedarf es kaum, da mehrere Sorten von Strohpapier, ich nenne nur das von Haferstroh, im ungebleichten Zustand eine so angenehme und helle Farbe haben, wie die Weisse bei feinem Lumpenpapier nur sein mag.

Es wäre mein Wunsch, dass wackere Fabricanten diese meine Versuche prüfen und sie nach ihrer Meinung und ihren Umständen in Anwendung bringen wollten. Schwierigkeiten dürfen nicht abschrecken; Beharrlichkeit und Muth vollenden mehr, als man erwartet. Die Fortschritte der Civilisation fordern von uns, dass wir frühzeitig dem ihr durch den bevorstehenden Mangel an Material für Papier drohenden Hemmnissen begegnen und auch der Hand der Unbemittelten dieses unerlässliche Agens für alle Bildung in Kunst und Wissenschaft um geringen Preis darbieten. Eine milde, alles Gute stützende und hebende Regierung, ein sicherer Friede, vortheilhafte Verträge für den vaterländischen Handel, alles unterstützt uns dabei.

---

## II.

## *Ueber die Anwendung des Runkelrübenmarkes zur Papierfabrication*

enthält Dingler's Journal Bd. LXIII., S. 457 einen kleinen Aufsatz den wir, da er später mitzutheilende Versuche über diesen Gegenstand, mit Hoffnung des Erfolges ankündigt, hier der vorstehenden umfassenden Arbeit folgen lassen.

Da die Lumpen aus Flachs, Hanf und Baumwolle immer theurer und seltener werden, so hat man in der neuesten Zeit viele andere Pflanzenstoffe theils ohne allen, theils mit einem geringen Zusatz von Lumpen zur Papierfabrication zu benutzen versucht. Unter diejenigen, welche wirklich im Grossen angewendet worden sind und genügende Resultate gaben, gehören vorzüglich Heu und Stroh *), Moos und Torf **), die Agen oder Abfälle des Hanfes und Flachses beim Brechen ***) Maisstengel und Blätter, die bei der Bereitung des Süssholzsaftes bleibenden Rückstände u. s. w. ****). Von der grössten Wichtigkeit, sowohl für die Industrie als für die Landwirthschaft, scheint aber in dieser Beziehung das *Runkelrübenmark* zu werden, auf dessen Anwendung zur Papierfabrication sich Young schon im Jahre 1832 in England ein Patent ertheilen liess (Polyt. Journ. Bd. XLVII, S. 140). Nach seiner Angabe soll man den faserigen Rückstand, welcher nach dem Auspressen der Rüben in der Presse zurückbleibt, zuerst mit einem Bade behandeln, welches auf 450 Pfd. Wasser 1 Pfd. concentrirte Schwefelsäure enthält und dann den Faserstoff auf die gewöhnliche Weise mit Chlor bleichen, um hierauf den so erhaltenen Zeug je nach der Qualität des zu verfertigenden Papieres mit 10 bis 50 p. C. Lumpen oder Hanfzeug zu vermengen.

Vor Kurzem berichteten deutsche Blätter, dass man in Würtemberg angefangen hat, das Rübenmark zur Papierfabrication zu benutzen; dieses geschah aber erst gegen das Ende der Zukererzeugung und wahrscheinlich ohne dass man von Young's Patent daselbst Kenntniss hatte. Schon bei den ersten Proben erhielt man aus den zerriebenen und ausgepressten Rüben, wie sie die Zuckerfabriken abgaben, indem man $2/3$ des Markes mit $1/3$ Wollenlumpen vermengte, ein sehr festes und brauchbares Pakpapier, und es ist kein Zweifel, dass man bei fortgesetzten Versuchen mit einem besser verarbeiteten und gebleichten Rübenmark und durch Vermengung desselben mit Leinenzeug sehr schöne Resultate erzielen wird. Ein grosser Vortheil

*) Koop im Polyt. Journal Bd. LVI, S. 153.

**) Polyt. Journal. Bd. XX, S. 285 und Bd. LIX, S. 228.

***) Garde, ebend. Bd. XXX, S. 299.

****) Poisson, ebend. Bd. LI, S. 263.

besteht für die Papierfabricanten darin, dass sie das Rübenmark aus den Zuckerfabriken schon in einem sehr zertheilten Zustande erhalten; sie bezahlen auch gegenwärtig schon für den Centner Rübenrückstand denselben Preis, für welchen die Zukkerfabriken ein gleiches Gewicht Rüben ankauften. Es ist somit höchst wahrscheinlich, dass die Zuckerfabriken durch diese Verwendung des Rübenmarkes bald den grössten Theil der Kosten ihres Rohstoffes bezahlt erhalten dürften, während zugleich den Papierfabriken ein sehr schätzbares Surrogat der Lumpen in Masse geliefert wird. Dazu kommt noch, dass die Rübenzuckerfabriken in nicht mehr ferner Zeit auch ihre Melassen besser verwerthen dürften, indem dieselben in geistige Gährung versetzt, nach dem Abdestilliren des Alkohols noch einen Rückstand liefern, woraus sich nach Dubrunfaut eine Quantität Pottasche gewinnen lässt, die den sechsten Theil des ausgezogenen Rübenzuckers beträgt *). Wer muss nun nicht wünschen, dass sich im deutschen Vaterlande die Rübenzuckerfabriken recht bald eben so vermehren möchten als es in Frankreich bereits geschehen ist, — in Deutschland, welches keine Colonien hat, an deren Mark es durch diesen der Landwirthschaft so förderlichen Industriezweig zehren müsste!

Wir behalten uns vor, später unsere eigenen Versuche über das Bleichen des Rübenmarkes zur Erzeugung von Schreib- und Druckpapier in dieser Zeitschrift mitzutheilen.

*) Polytechn. Journal Bd. LXIII, S. 157.

# Organische Chemie.

---

## I.

### *Alkarsin.*

Destillirt man arsenige Säure mit gleichen Theilen essigsauren Kalis, so erhält man bekanntlich eine Product, das unter dem Namen der Cadet'schen Flüssigkeit bekannt ist, und das bisher für eine Verbindung von Essigsäure mit arseniger Säure gehalten worden ist. Nach einer Untersuchung von Dr. Bunsen in Cassel *) ist diese Flüssigkeit indessen nur ein Gemenge verschiedener Verbindungen unter denen sich besonders eine durch höchst merkwürdige Eigenschaften auszeichnet. Sie besitzt eine solche Zusammensetzung, dass man sie als einen polymerischen Alkohol ansehen kann, dessen Sauerstoffatome durch eine gleiche Anzahl Arsenikatome ersetzt sind. Der Verfasser nennt sie aus diesem Grunden *Alkarsin*, aus den Anfangsbuchstaben von Alkohol und Arsenik gebildet.

Die Darstellung und Untersuchung dieses Körpers ist mit grossen Schwierigkeiten verbunden, da er beim Zutritte der Luft augenblicklich eine Zersetzung erleidet und sich dabei von selbst entzündet. Auch sind seine Dämpfe im höchsten Grade gefährlich. Das Wesentliche der Darstellung besteht im Folgenden: Die Destillation der arsenigen Säure mit essigsaurem Kali geschieht in einer Glasretorte, die man im Sandbade bis zum Rothglühen erhitzt. Die in die Vorlage übergegangenen Stoffe lagern sich in drei Schichten ab. Die unterste ist metallisches Arsenik, darüber befindet sich ein braunes, ölartiges Li-

*) Poggendorff's Annalen. 1837. 2.

quidum (Cadet's Flüssigkeit) welches grösstentheils aus Alkarsin besteht, und obenauf lagert sich eine wässerige Flüssigkeit, die ein Gemenge von Alkarsin, Aceton, Essigsäure, arseniger Säure und Wasser ist. Die bei der Destillation weggehenden Gase bestehen grösstentheils aus Kohlensäure und Kohlenwasserstoff, dem jedoch die giftigen Dämpfe der Flüssigkeit beigemengt sind. Die ölartige Flüssigkeit wird bei möglichst abgehaltener Luft in eine Digerirflasche gebracht. Das Product wird wiederholt mit Wasser geschüttelt und dann, um es von Essigsäure und arseniger Säure zu befreien, über Kalihydrat in einer Atmosphäre von Kohlensäure destillirt. Das Destillat ist vollkommen farblos, enthält aber noch Wasser. Um das Alkarsin von diesem, so wie von einer andern schwerflüchtigen und nicht entzündlichen Arsenikverbindung zu trennen, wird die Flüssigkeit nochmals über Kalk oder Baryt bei sorgfältig abgehaltenem Luftzutritt destillirt, wobei sich der Verfasser eines eigenthümlichen Apparats bediente.

Das auf diese Weise gereinigte Alkarsin ist ein vollkommen farbloses, wasserhelles, ätherartiges Liquidum, welches ein sehr beträchtliches Lichtbrechungsvermögen besitzt. Es ist etwa $1\frac{1}{2}$ Mal specifisch schwerer als Wasser und sinkt darin unter, ohne sich damit zu mischen. Ein genauer Versuch gab das spec. Gewicht 1,462 bei 15° C. Der Geruch ist höchst widrig, thränenerregend, und haftet lange an Gegenständen. Die Dämpfe bewirken Uebelkeit und Brustbeklemmung. Auf der Haut erregt das Alkarsin heftiges Jucken. Innerlich wirkt es als heftiges Gift. In Wasser ist das Alkarsin kaum löslich, ertheilt ihm aber seinen Geruch; daher es sich auch unter Wasser aufbewahren lässt. In einem offenen Gefässe unter Wasser zieht es langsam Sauerstoff an und verschwindet, indem es sich in lösliche Verbindungen zerlegt. Aether und Alkohol lösen es in allen Verhältnissen auf. Durch Wasser wird es aus der Alkohollösung wieder niedergeschlagen. In Kalihydrat löst es sich zu einer braunen Flüssigkeit. Verdünnte Salpetersäure nimt dasselbe kalt ohne Gasentwicklung auf. Mit rother rauchender Salpetersäure explodirt es unter Bildung einer grossen glänzenden Flamme. In Chlorgas erhält es sich ebenfalls, und verbrennt mit gelbrother, russender Flamme unter Absatz von Kohle und Bildung von Chlorarsenik und Chlor-

wasserstoff. Bei freiem Zutritt von Luft oder Sauerstoff stösst es dicke weisse Nebel aus, erhitzt sich und bricht in eine fahle Flamme aus, indem sich Wasser, Kohlensäure und arsenige Säure bilden, welche letztere als weisser Rauch entweicht. Die Selbstentzündlichkeit des völlig wasserfreien Alkarsins ist so gross, dass ein zur Erde fallender Tropfen sich entzündet, noch ehe er den Boden erreicht. Erkältet man es aber so sark, dass es sich nicht entzünden kann, oder lässt man die Luft nur sehr langsam zutreten, so bildet sich arsenige Säure und eine andere organische Arsenikverbindung, welche fest und in Wasser sehr leicht löslich ist. Das Alkarsin löst Schwefel in allen Verhältnissen mit rother Farbe auf, und scheidet ihn beim Erkalten wieder aus. Mit Phosphor bildet es eine opalisirende Lösung. Jod wird zur farblosen Flüssigkeit aufgelöst, aus der sich ein weisser krystallinischer Körper aussondert, der auf Zusatz von mehr Jod wieder verschwindet. Brom erhitzt sich damit zur Entzündung. Kalium bleibt darin anfangs unverändert, nur nach und nach tritt eine Veränderung ein und die Flüssigkeit verdickt sich zu einem weissen Magma. Erhitzt man dagegen das Alkarsin mit Kalium, so findet eine Zersetzung unter Explosion und Feuererscheinung Statt, indem sich Kohle ausscheidet. Die Dämpfe des Alkarsins in einem Glaskügelchen erhitzt, setzen noch unter der Rothglühhitze Arsenik ab. Der Siedepunct desselben liegt etwa bei 150° C. Bis 23° bleibt es völlig flüssig und klar, einige Grade darunter aber gefriert es zu kleinen seidenglänzenden krystallinischen Schüppchen. Mit Sublimatlösung digerirt, verschwindet das Alkarsin unter Bildung eines weissen Niederschlages, der sich beim Kochen unter Zurücklassung von Quecksilberchlorür wieder zu einer Flüssigkeit auflöst, welche beim Erkalten eine eigenthümliche feste Verbindung absetzt. Quecksilberoxyd und salpetersaures Quecksilberoxydul werden von Alkarsin reducirt.

Der Alkarsin kann keinen Sauerstoff enthalten. Daher lässt er sich im Liebig'schen Apparate analysiren, wobei man das Arsenik aus dem Verluste bestimmt. Das Arsenik bleibt als Legirung mit Kupfer im Verbrennungsrohre zurück, ohne dass etwas mit übergeht. Eine directe Arsenikbestimmung gelang nicht. Alle Versuche bewiesen, dass sich die vollständige Oxydation des Arsenikgehalts der Verbindung nur in der Glüh-

hitze bewerkstelligen lasse, indem er sich in einem sehr innigen Verbindungszustande zu befinden scheint. Selbst Chlor und Salpetersäure bewirkten keine vollständige Oxydation des Arsenikgehaltes.

Zu dem Verbrennungsversuche wurde Alkarsin von drei verschiedene Darstellungen benutzt.

Die Resultate waren:

| | (1) | (2) | (3) | (4) |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 22,50 | 22,41 | 22,51 | 21,21 |
| Wasserstoff | 5,19 | 5,75 | 5,75 | 5,21 |
| Arsenik | 72,31 | 71,84 | 71,74 | 73,58 |
| | 100 | 100 | 100 | 100 |

Zu den Versuchen 2 und 3 war die reinste Substanz angewandt worden. Die gefundene Zusammensetzung entspricht:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 2 At. | = | 152,87 | 23,15 |
| Wasserstoff | 6 - | = | 37,44 | 5,67 |
| Arsenik | 1 - | = | 470,04 | 71,18 |
| | | | 660,35 | 100,00 |

Das Alkarsin ist demnach, der gefundenen empirischen Formel $C_2\ H_6$ As zufolge, eine dem Alkohol oder Mercaptan entsprechende Arsenikverbindung, in welcher Sauerstoff oder Schwefel durch Arsenik vertreten sind.

Die Bildung des Alkarsin lässt sich am leichtesten erklären, wenn man annimmt, dass die arsenige Säure aus dem wasserfreien, essigsauren Salze die Säure auszutreiben sucht, diese sich aber, in Ermangelung des zu ihrer Existenz nöthigen Wassers mit Arsenikwasserstoff verbindet, dessen Bildung in der Einwirkung des reducirten Arseniks auf das gebildete kohlensaure Kali ihren Grund findet. Um das Alkarsin zu bilden, würden 1 At. wasserfreie Essigsäure, 4 At. Arsenikwasserstoff aufnehmen müssen, während sich 3 At. Wasser und 2 At. Arsenik ausscheiden. Das specifische Gewicht des Alkarsindampfes lässt sich nach der Methode von Dumas nicht bestimmen. Nach dem Gay-Lussac'schen Verfahren fand der Verf. das specifische Gewicht des Dampfes = 6,516, welches dem durch Summation der Atomgewichte der Bestandtheile gefundenen Aequivalent (6,603) sehr nahe kommt. Da diese Verdichtung der Bestandtheile mit der im Alkohol nicht übereinstimmt, so suchte der Verfasser auch noch das specifische

Gewicht des Mercaptandampfes und fand es zu 2,11, also ebenfalls nicht der beim Alkarsindampfe Statt findenden Verdichtung entsprechend. Es befinden sich vielmehr die Bestandtheile des Alkarsins in einer doppelt so grossen Verdichtung als bei Alkohol und Mercaptan. Die empirischen Formeln diese drei Substanzen sind nämlich:

$C_2\ H_6$ O Alkohol
$C_2\ H_6$ S Mercaptan
$C_2\ H_6$ As Alkarsin.

Der Verfasser hofft durch weitere Untersuchungen über die neue Classe von Verbindungen, welcher das Alkarsin angehört, zu Aufschlüssen über die Rolle zu gelangen, welche der Stickstoff in den organischen Körpern spielt. Zunächst verspricht er die Resultate seiner Untersuchungen über die Substanz mitzutheilen, welche aus der directen Einwirkung des Sauerstoffes auf das Alkarsin hervorgeht und die nicht minder beachtenswerthe Eigenschaften zeigt als dieses.

---

II.

## *Neue Elementaranalysen thierischer Stoffe.*

G. J. Mulder, dessen Analyse der Seide in d. Journal Band IX. S. 436 kurze Erwähnung geschahe, hat dieselbe nun auch der Elementaranalyse, in Vergleich mit andern thierischen Stoffen, unterworfen *).

Die angewandten Substanzen wurden bei 125—130° getrocknet. Zur Bestimmung der Sättigungscapacität wurde Salzsäure oder Ammoniakgas angewandt, deren Einwirkung die Substanzen einige Stunden ausgesetzt wurden, worauf der Ueberschuss durch atmosphärische Luft vertrieben wurde. Diese Methode gelang jedoch nicht bei allen Substanzen.

### *Fibrin von Ochsenblut.*

*Fibrin* von arteriellem Ochsenblut, durch Auswaschen mit Wasser und wiederholtes Ausziehen mit Alkohol bereitet, gab mit Kupferoxyd verbrannt, nach Abzug der Asche (8, 6 p. C.).

| | | |
|---|---|---|
| Stickstoff | 15,462 | 15,468 |
| Kohlenstoff | 53,395 | 53,255 |
| Wasserstoff | 6,828 | 6,837 |
| Sauerstoff | 24,315 | 24,440. |

*) Poggend. Ann. B. XL, S. 253.

Mit Ammoniak aus Essigsäure präcipitirtes Fibrin gab nur 0,2 Asche. Indessen enthält das Fibrin Schwefel, der bei der Analyse als schweflige Säure ausgetrieben wird, auch enthält die Asche schwefelsaure Salze, die bei der Zersetzung durch den Kohlenstoff gleichfalls schweflige Säure geben, welche in das Kali übergeht. Der Schwefel wurde durch Auflösen in Salpetersäure, Eindampfen zur Trockne, Zusatz von Wasser und Salpetersäure, und Fällung mit salpetersaurem Baryt bestimmt. 100 Theile gaben 4,57 schwefelsauren Baryt = 1,57 Schwefelsäure, oder 1,256 schweflige Säure. Hiernach wird die Quantität des Kohlenstoffes in 100 Theil. aschfreiem Fibrin 53,019 und also die Zusammensetzung des Fibrins nach dem Mittel aus 2 Versuchen:

| | |
|---|---|
| Stickstoff | 15,462 |
| Kohlenstoff | 53,019 |
| Wasserstoff | 6,828 |
| Sauerstoff | 24,691. |

Um die Sättigungscapacität des Fibrins zu bestimmen, wurde bei 15° über trocknes Fibrin trockne Salzsäure geleitet und dann atmosphärische Luft, bis keine weissen Dämpfe mehr gebildet wurden.

1,112 gewannen hierdurch 0,080 an Gewicht, woraus das Atomgewicht des Fibrins 6826 wird.

| | | | Hydrogen | |
|---|---|---|---|---|
| Salzsäure | 0,080 | 6,711 | 0,1839 | 1 |
| Fibrin | 1,112 | 93,289 | 6,2130 | 34 |
| | 7,192 | 100,000 | | |

woraus hervorgeht, dass wahrscheinlich 34 oder 68 At. Hydrogen im Fibrin vorhanden sind.

Aus einem zweiten Versuche ergab sich das Atomgewicht zu 6384. Um dieses Resultat noch auf andre Weise zu bestätigen, wurde Fibrin in sehr verdünnter Aetzkalilauge gelöst und dann etwas Essigsäure zugesetzt, bis etwas Fibrin gefällt war, die Flüssigkeit digerirt, abfiltrit und zu dem neutralen Filtrat basisch-essigsaures Bleioxyd gesezt. Der erhaltene weisse Präcipitat, *Subfibras plumbi*, bei 120° getrocknet, gab:

| | | | Oxygen | |
|---|---|---|---|---|
| Bleioxyd | 0,242 | 30,63 | 2,196 | 1. |
| Fibrin | 0,548 | 69,37 | 17,439 | 8. |
| | 0 ,790 | 100,00 | | |

Hiernach ergiebt sich das Atomgewicht zu 6315,6 also übereinstimmend mit dem vorigen.

Die Formel des Fibrins wird nach der Analyse:

$$Az_{11}\ C_{44}\ H_{68}\ O_{16}.$$

Die Sättigungscapacität ist $^1/_{16}$ des Sauerstoffgehaltes (1,57 nach der Analyse). Die Salze des Fibrins lassen sich leicht auf die erwähnte Weise durch Fällung der neutralen Kalilösung darstellen. Schwefelsaures Eisenoxyd giebt einen gelbrothen flockigen Präcipitat, schwefelsaures Kupferoxyd einen grünen u. s. w. Die Fibrate des Natrons und Ammoniaks sind löslich, eben so die von Kalk und Baryt.

Fibrin verbindet sich in vielen Verhältnissen mit Basen, so erhielt der Verfasser ein Bleioxydfibrat bestehend aus:

| | | |
|---|---|---|
| Bleioxyd | 12,75 | 1 At. |
| Fibrin | 87,25 | 24 - |

ferner ein Silberoxydfibrat (*Quadrifibras*) aus:

| | |
|---|---|
| Silberoxyd | 5,43 |
| Fibrin | 94,57. |

Fibrin aus venösem Ochsenblut verhielt sich ganz dem arteriellen gleich und gab dieselben Verbindungen und das gleiche Atomgewicht. Das Fibrin kann wegen seiner schwachen Verwandtschaft leicht in mehreren Verhältnissen mit Basen verbunden werden. Eine etwas grössere oder geringere Menge von Salpetersäure verändert schon die Menge des Silberoxyds welche mit dem Fibrin verbunden wird, jedoch stets nach bestimmten Verhältnissen. Ganz neutrales salpetersaures Silberoxyd präcipitirt kein Fibrin aus der Essigsäure. Die Verbindung muss unterstützt werden durch eine Säure, welche das Fibrin fällt. Hierdurch wird die Vermuthung beseitigt, als könnte das im Fibrat enthaltene Silberoxyd durch die Salze im Fibrin gefällt sein. Es könnten dann keine bestimmten Verbindungen erhalten werden; auch hatte ein fast aschfreies Fibrin dieselben Verbindungen gegeben.

Venöses Fibrin gab bei der Elementaranalyse übrigens:

Stickstoff 15,719—15,291

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 53,476 |
| Wasserstoff | 6,952 |
| Sauerstoff | 24,281. |

Wird Fibrin mit Alkohol wiederholt ausgekocht, so erscheint es weiss und verliert eine grosse Menge Salz. Der Salzgehalt lässt sich so bis auf 0,9 p. C. reduciren. Nach längerer Aufbewahrung im Alkohol jedoch (6 Jahre) schien das Fibrin verändert zu sein, es enthielt jetzt 7,74 p. C. Asche und gab bei der Verbindung 19,236—19,137 Stickstoff.

*Seidenfibrin.*

Die Quantität Asche nach dem Ausziehen mit Alkohol, betrug 0,3 p. C. Bei der Verbindung gab dasselbe in zwei Versuchen, wobei die Verbrennung durch chlorsaures Kali unterstützt worden war:

| | | |
|---|---|---|
| Stickstoff | 17,668 | 17,018 |
| Kohlenstoff | 49,107 | 49,271 |
| Wasserstoff | 6,503 | 6,503 |
| Sauerstoff | 26,722 | 27,208 |
| | 100,000 | 100,000. |

0,5210 Seidenfibrin in Salzsäuregas erhitzt, nahmen um 0,0389 zu, woraus sich das Atomgewicht zu 6069 ergiebt.

$$Az_{12}\ C_{39}\ H_{62}\ O_{16}.$$

Mit Ammoniak fand sich das Atomgewicht = 6095.

Die gefundene Salzsäuremenge im ersten Versuche steht in genauem Zusammenhange mit der Zusammensetzung des Seidenfibrins.

| | | | Wasserstoff. | |
|---|---|---|---|---|
| Salzsäure | 0,0389 | 6,962 | 0,1907 | 1 |
| Seidenfibrin | 0,5210 | 93,038 | 6,0475 | $31\frac{1}{2}$. |
| | 0,5599 | 100,000 | | |

Also ist bei 2 At. Salzsäure der Wasserstoff des Seidenfibrins $31\frac{1}{2}$ oder = $\frac{1}{2} \times 63$ von der Säure, welches mit der Analyse übereinstimmt. Die Zusammensetzung der Ammoniakverbindung ist:

| | | | Wasserstoff. | |
|---|---|---|---|---|
| Ammoniak | 0,0079 | 1,73 | 0,302 | 1 |
| Seidenfibrin | 0,4490 | 98,27 | 6,387 | 21 |
| | 0,4569 | 101,00 | | |

oder dies drei Mal genommen 1 : 63.

„Dieses ist also die vollständigste Bestätigung der Analyse und der Berechnung, welche uns zugleich beweist, dass es bei organischen Stoffen, welche ein grosses Atomgewicht haben, nie überflüssig ist, durch eine Wasserstoffsäure die Quantität Wasserstoff, welche sich aus der Analyse ergiebt, und also die Atomzahl des Wasserstoffs, zu controlliren."

Die Ammoniakverbindung kann aber auch den Stickstoffgehalt controlliren. Sie besteht aus:

| | | Stickstoff | |
|---|---|---|---|
| Ammoniak | 1,73 | 1,4279 | 1 |
| Seidenfibrin | 98,27 | 17,2660 | 12 |
| | 100,00. | | |

Die Sättigungscapacität ist 1,654, das Atomgewicht 6036,366. Das Seidenfibrin ist also nicht mit dem des Blutes identisch. Die folgenden Körper liessen sich in keinem richtigen Verhältniss mit dem Ammoniak verbinden.

*Seiden-Eiweiss.*

Es wurde dargestellt durch Auskochung von weisser Seide mit Wasser, Verdampfung desselben bis zur Trockne, Abwaschung des Restes mit Wasser; die noch anhängende Gallerte wurde filtrirt und abgespült. Der getrocknete Eiweissstoff wurde nochmals mit Alkohol ausgezogen.

0,1 Grm. desselben gab 0,011 Asche, also 11 p. C.

Die Analyse gab, mit Berücksichtigung dieses Aschengehalts:

| | |
|---|---|
| Stickstoff | 15,456 |
| Kohlenstoff | 54,005 |
| Wasserstoff | 7,270 |
| Sauerstoff | 23,269 |
| | 100,000. |

*Eiweissstoff von Eiern.*

Eiereiweiss wurde mit Wasser zerrieben, zum Klären hingestellt und dann von den Häuten abfiltrirt. Die Auflösung wurde zur Coagulation des Eiweisses gekocht, das coagulirte mit Wasser abgespült und getrocknet.

Es gab 2,03 p. C. Asche. Mit Salpetersäure und Baryt behandelt, gab es auf 1,031 Grm. 0,056 schwefelsauren Baryt, also etwa so viel als Blutfibrin.

Mit Zurechnung der Asche gab die Analyse:

| | | |
|---|---|---|
| Stickstoff | 15,696 | |
| Kohlenstoff | 53,960 | |
| Wasserstoff | 7,052 | — 6,812 |
| Sauerstoff | 23,292 | |

was fast vollständig mit der Zusammensetzung des Eiweisses von Seide übereinstimmt.

Das Atomgewicht fand sich mit Salzsäuregas zu 3942 oder das Doppelte 7884.

Diess wurde auf eine zuverlässigere Weise controllirt. Frisches von den Häuten befreites Eiweiss wurde mit salpetersaurem Silber präcipitirt. Das entstehende Salz zersetzt sich feucht sehr leicht und wird schwarz. Es bestand aus:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Silberoxyd | 0,3313 | 16,15 | 1,1113 | 1 |
| Albumin | 1,7199 | 83,85 | 19,278 | 17 |
| | 2,0512 | 100,00. | | |

Das Atomgewicht ist also 7538, die Sättigungscapacität 1,346 oder $\frac{1}{17}$ ihres Sauerstoffgehalts.

Hiernach berechnet sich die Formel:

$$Az_{13}\ C_{53}\ H_{84}\ O_{17}.$$

Zur Analyse war bei 125 getrockneter, also coagulirter Eiweissstoff, zur Bildung des Silbersalzes aber nicht coagulirter angewandt worden. Da beide dasselbe Atomgewicht gaben, so suchte der Vf. zu erforschen, ob die eine vielleicht eine polymerische Modification der andern Art sei. Da Säuren den Eiweissstoff coaguliren, so müsste, wenn statt des früher gebrauchten neutralen ein sehr saures salpetersaures Silber angewandt würde, sich der Eiweissstoff im coagulirten Zustande mit dem Silberoxyd verbinden und so vielleicht eine von der ersten verschiedene Verbindung erhalten werden. Das erhaltene Salz bestand aus:

| | | |
|---|---|---|
| Silberoxyd | 8,84 — | 8,97 |
| Albumin | 91,16 — | 91,03. |

Der coagulirte Eiweissstoff ist also wirklich eine polymerische Modification des ungeronnenen. Das Atomgewicht des coagulirten, aus der Analyse deducirt, ist 7426.

Das Atomgewicht des coagulirten Seideneiweissstoffs ist 7744.

Diese Resultate wurden noch ferner durch Untersuchung des Bleisalzes bestätigt. Von demselben Eiweiss in Wasser

·rtheilt und mit essigsaurem Bleioxyd versetzt, wurde die eine älfte sogleich filtrirt und die andere gekocht. Die Zusammen-tzung der Salze war:

| | 1. gekocht | 2. nicht gekocht |
|---|---|---|
| Bleioxyd | 6,805 | 12,305 |
| Eiweissstoff | 93,195 | 87,695. |

Ohne Zweifel ist die Zusammensetzung des coagulirten iweissstoffs:

$$Az_{26}\ C_{106}\ H_{168}\ O_{34}.$$

ıs nicht coagulirte:

$$Az_{13}\ C_{53}\ H_{84}\ O_{17}.$$

*Albumin des Blutes.*

Farbloses Serum von Menschenblut wurde mit Essigsäure eutralisirt und dann salpetersaures Silber zugesetzt und der eisse Niederschlag schnell abgespült und getrocknet.

Er enthielt:

| | | |
|---|---|---|
| Silberoxyd | 16,28 | 16,31 |
| Albumin | 83,72 | 83,69. |

Atomgewicht: 7464—7447.

Der Unterschied vom Eiereiweiss rührt vielleicht von Bei-engungen her, doch stimmt die gefundene Zusammensetzung ch besser mit der Analyse.

Ein anderer Theil des Serum wurde erwärmt und beim agulationspuncte heisses Wasser zugesetzt, das Coagulum ver-eilt, mit heissem Wasser abgespült, mit Alkohol ausgezogen d getrocknet. Es gab 12 p. C. Asche.

Das Resultat der Analyse war:

| | |
|---|---|
| Stickstoff | 15,843 |
| Kohlenstoff | 54,398 |
| Wasserstoff | 7,024 |
| Sauerstoff | 22,744. |

Die Zusammensetzung ist also dieselbe, wie die des Eier-ıd des Seideneiweisses, so dass es nur eine Art von Eiweiss ı geben scheint.

Die Salze des Eiweissstoffs sind leicht darzustellen, die slichen unmittelbar, die nicht löslichen unmittelbar oder durch Vechselzersetzung. Die Kali- und Natronsalze erhält man ırch Zufügung der Basen zu gereinigtem Eiweiss und Ein-

dampfen. Kalk und Barytsalz sind löslich. Neutrales Kupferoxyd-Albuminat ist unlöslich, saures aber löslich. Durch Kochen einer Auflösung des sauren Salzes wird das Albuminat in die b-Modification verändert, die wieder das doppelte Atomgewicht hat. Da Salpeter- und Salzsäure das Albumin präcipiren, so kann man deren metallische Salze nicht anwenden, um a-Albuminate darzustellen. Wenn durch dieselben Präcipitate im Albumin entstehen, so müssen diess nicht nothwendig Salze der Basen sein.

### *Gallerte von Hirschgeweih.*

Hirschhorn wurde zwei Stunden mit Wasser ausgekocht, die erhaltene Gallerte mit Alkohol ausgekockt und getrocknet. Sie gab 5,406 p. C. Asche.

Die Analyse gab:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Stickstoff | 18,350 | — | 18,388 |
| Kohlenstoff | 50,048 | — | 50,048 |
| Wasserstoff | 6,477 | — | 6,643 |
| Sauerstoff | 25,125 | — | 24,921. |

### *Gallerte von Fischleim.*

Sehr schöne Hausenblase wurde mit Wasser ½ Stunde ausgekocht, die Gallerte auf dem Wasserbade eingedampft, mit Alkohol ausgezogen und getrocknet. Sie gab bei der Verbrennung 0,64 p. C. Asche und

| | |
|---|---|
| Stickstoff | 18,313 |
| Kohlenstoff | 50,757 |
| Wasserstoff | 6,644 |
| Sauerstoff | 24,286. |

Die beiden Arten der Gallerte haben also dieselbe Zusammensetzung.

Die Sättigungscapacität zu bestimmen, war schwierig, da keine eigentliche Basis mit der Gallerte eine fällbare Verbindung liefert. Der Vf. kochte schwefelsaures Eisenoxyd mit Fischleim-Auflösung, wodurch sich ein Coagulum von rothgelber Farbe bildet.

Von 0,533 dieser Verbindung wurden durch Glühen und Behandlung mit Salpetersäure 0,238 Eisenoxyd enthalten.

0,678 der Verbindung wurden in Salzsäure aufgelöst und

io Schwefelsäure mit salzsaurem Baryt gefällt. Der Nieder-
;hlag betrug 0,236—0,0811 Schwefelsäure. Es ist also in der
allertverbindung ein Sulphas sexferricus mit der Gallerte ver-
ınden. Fast gleiche Resultate wurden mit Hirschhorngallerte
'halten. Die Verbindung enthielt in 100 Theilen:

| | Fischleim | Hirschhorngallerte |
|---|---|---|
| Gallerte | 43,39 | 39,64 |
| Eisenoxyd | 44,65 | 48,51 |
| Schwefelsäure | 11,91 | 11,85. |

Die Formel der Gallerte ist

$$Az_{12}\ C_{37}\ H_{58}\ O_{14}.$$

Ihr Atomgewicht 5652,29, die Sättigungscapacität 1,77.

*Seidengallerte.*

Durch zu langes Kochen werden die Eigenschaften der
ıllerte verändert, daher bereitete der Vf. auch die Seidengal-
:te nur dadurch, dass er die Seide eine Stunde lang mit
'asser kochte, die Auflösung im Wasserbade abdampfte, den
ɜst wieder mit Wasser auskochte, hell abfiltrirte, und mit
lkohol auszog.

Sie gab 5,2 p. C. Asche.

Bei der Analyse wurden erhalten:

| | |
|---|---|
| Stickstoff | 19,190 |
| Kohlenstoff | 49,491 |
| Wasserstoff | 6,357 |
| Sauerstoff | 24,962. |

Die Seidengallerte stimmt also wesentlich mit den vorher-
henden Arten überein. Die Eisenverbindung gab 41 p. C. Ei-
ıoxyd, also wesentlich eben so viel als die Verbindungen je-
r, wenn man auf die Salze Rücksicht nimmt.

Der Präcipitat der Gallerte durch schwefelsaures Eisenoxyd
det sich bei jeder Art der Gallerte erst, wenn die Flüssig-
it zu sieden beginnt. Erst bildet sich in der gewöhnlichen
mperatur ein Coagulum, das beim Erwärmen wieder ver-
ıwindet. Es ist also nicht ganz richtig, dass das schwefelsaure
ɜenoxyd den Leimstoff fälle. Eine saure Auflösung fällt den
im weder bei der gewöhnlichen Temperatur, noch in der
:dehitze.

Der Vf. giebt noch einige Eigenschaften der Gallerte an,

Hirschhorn-Gallerte, welche mit Alkohol ausgekocht und bei 125° getrocknet worden, ganz weiss geblieben und wohl nicht zersetzt worden war, konnte durch Kochen mit Wasser nicht wieder in Gallerte verwandelt werden. Die Körnchen dehnten sich etwas aus, wurden aber nicht klebrig und lösten sich nicht. Eben so verhielt sich Seidengallerte. Fischleim-Gallerte behielt nach dem Trocknen ihre Löslichkeit.

Die getrocknete Seidengallerte kann man leicht pülvern, die vom Hirschhorn aber ist so hart, dass sie Glas ritzt. Bei Annahme einer neuen Gallert-Art darf man sich nach dem Vf. keineswegs blos auf die Eigenschaften stützen, weshalb er auch das von Müller beschriebene *Chondrin* noch nicht als eigenthümlichen Körper will gelten lassen. (S. d. folg. Aufsatz.)

Es wurde vom Vf. früher angeführt, dass Seidengallerte durch essigsaures Blei gefällt werde. Indessen bildet sich dieser Präcipitat in einer ganz klaren Seidenabkochung, die nur kurze Zeit gekocht hat, nicht. Der früher erhaltene Präcipitat bestand aus:

| | |
|---|---|
| Organischer Substanz | 84,74 |
| Bleioxyd | 15,26; |

es war also keine Gallertverbindung, sondern eine Eiweissstoffverbindung, indem Eiweiss beim Kochen der Seide coagulirt worden und an der Seide hängen geblieben war.

Das Atomgewicht ist 15,488, was zur Bestätigung des oben angegebenen Atomgewichts des Eiweissstoffes und des polymerischen Verhältnisses des coagulirten Eiweisses dient, und zugleich zeigt, dass der Seiden-Eiweissstoff mit dem Eiweiss der Eier und des Blutes identisch ist.

Der Vf. bereitete noch ein anderes Salz des Seideneiweisses durch Eintröpfeln von Bleizucker in eine Seidenabkochung, es enthielt:

| | |
|---|---|
| Bleioxyd | 12,019—11,859 |
| Seiden-Albumin | 87,981—88,141, |

woraus sich das Atomgewicht auf a-Albumin reducirt, ergiebt zu: 7655—7774.

Es wurde noch untersucht, welche Veränderung die Gallerte durch fortgesetztes Kochen erleide und es wurde dazu eine Gallerte, die ihre Löslichkeit noch nicht ganz verloren hatte, angewandt.

Die Asche im Leimstoff, durch zweitägiges Kochen der Seide bereitet, betrug 1,957 p. C.

Die Analyse gab:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Stickstoff | 16,321 | | |
| Kohlenstoff | 47,456 | — | 47,691 |
| Wasserstoff | 6,084 | — | 6,048 |
| Sauerstoff | 30,139 | — | 29,940. |

Die lange gekochte Gallerte der Seide ist unter andern dadurch von der kürzere Zeit gekochten verschieden, dass sie, weil sie ganz frei von Eiweissstoff ist, durch basisch-essigsaures Bleioxyd kann gefällt werden, was zur Bestimmung ihres Atomgewichts benutzt wurde. Eine helle Auflösung derselben gab mit basisch-essigsaurem Bleioxyd einen weissen eiweissfreien Präcipitat, bestehend aus:

| | | | Oxygen | |
|---|---|---|---|---|
| Gallerte | 0,12788 | 56,61 | 16,898 | 5,5 |
| | 0,09802 | 43,39 | 3,111 | 1 |
| | 0,22590 | 100,00. | | |

Hieraus ergiebt sich, wenn das Salz Gelatinas triplumbicus ist, das Atomgewicht zu 3638, die Sättigungscapacität zu 2,748 und die Formel zu

$$Az_7 \; C_{23} \; H_{35} \; O_{11}.$$

Die Zusammensetzung in 100 Theilen zu:

| | |
|---|---|
| Stickstoff | 16,76 |
| Kohlenstoff | 47,57 |
| Wasserstoff | 5,91 |
| Sauerstoff | 29,76. |

(Sättigungscapacität 2,706 oder $^1/_{11}$ des Sauerstoffgehalts.)

Die Gallerte hat also durch das längere Kochen eine wesentliche Veränderung erlitten.

Der Vf. zieht aus seiner Arbeit folgende Schlüsse:

1) Dass man zwei Arten von Fibrin im Thierreich annehmen müsse, wovon die eine wahrscheinlich in den niedern Ordnungen gefunden wird, und wohl einen Hauptbestandtheil der festen Körpertheile ausmachen dürfte, da sie sich in einem Secretum findet, das während der Metamorphose des Thiers ausgesondert wird. Das Seidenfibrin hat eine eigene Zusammensetzung und besondere Eigenschaften. Der Vf. nennt es *Fibroïn.*

2) Dass der Eiweissstoff eine allgemeine Verbreitung im organischen Reiche hat. Er ist vom Fibrin in seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften verschieden. Fibrin bei 130° getrocknet und dann mit concentrirter Essigsäure behandelt, schwillt an, wird durchscheinend und in dieser Säure oder im Wasser mit Hülfe der Wärme aufgelöst, Eiweissstoff auf gleiche Weise behandelt, nicht.

3) Dass wahrscheinlich nur eine Art Gallerte im Thierreich angenommen werden darf. Bei den niedern Ordnungen hat jedoch die Gallerte einige andere Eigenschaften, wohin z. B. die Bildung einer weniger festen gallertartigen Masse beim Abdampfen gehört.

Der Unterschied zwischen Fibrin und Fibroïn hängt nicht vom längern Sieden der Seide ab, denn concentrirte Essigsäure und Ammoniak lassen das Fibrin ungelöst und geben sehr schönes weisses Fibroïn.

Die zweckmässigste und schnellste Methode, Seide zu analysiren ist jetzt folgende: Man koche die Seide mit concentrirter Essigsäure; der nicht aufgelöste Rückstand ist reines Fibroïn, welches so lange mit Wasser abgespült wird, bis dieses nicht mehr sauer reagirt. Die sauren Flüssigkeiten werden zusammen abgedampft und von der Essigsäure befreit. Diese wird mit Alkohol ausgezogen, wodurch man das Harz, das Wachs und das Fett erhält. Das, was durch den Alkohol ausgezogen war, ist Gallerte und Eiweissstoff. Indem man diese gelinde mit Wasser abkocht, löst sich die Gallerte auf, während der Eiweissstoff zurückbleibt.

---

## III.

## *Ueber die thierischen Bestandtheile der Knorpel und Knochen.*

Die vorstehende Abhandlung giebt der Red. Veranlassung, hier nachträglich einige Resultate einer älteren Arbeit über Knorpel und Knochen von J. Müller*) mitzutheilen, die sowohl in anatomischer und physiologischer, wie in chemischer Hinsicht,

*) Pogg. Annalen XXXVIII, 295.

hohes Interesse gewährt. Das Folgende ist ein gedrängter Auszug des chemischen Theiles dieser Abhandlung.

Ein Hauptgegenstand der Untersuchung war, zu ermitteln, ob der Leim der Knochen und Knorpel mit dem Leim der Häute gleiche Eigenschaften habe, ob sich dieser Bestandtheil der Knorpel in den ossificirenden und permanenten Knorpeln gleich bleibt, ob sich die thierischen Bestandtheile bei der Ossification des Knorpels umwandeln. In der That finden in dieser Hinsicht grosse und constante Verschiedenheiten Statt. Die permanenten Knorpel geben beim Kochen eine Art des Leims, die vom gewöhnlichen Leim ganz abweicht und welche nicht in allen Knorpeln und gar nicht in den Knochen vorkommt. Die durch Kochen aus dem Knorpel der Knorpelfische gewonnene Materie stimmt wesentlich mit dem Leim der permanenten Knorpel der höheren Thiere überein. Indessen finden sich auch hier Differenzen, namentlich in Bezug auf den Gehalt von Kalksalzen und mit den Verschiedenheiten der chemischen Verhältnisse laufen zum Theil Unterschiede der Structur parallel. Wir müssen hier übergehen, was über letztere beigebracht wird. Die glücklichste und naturgemässeste Eintheilung der thierischen Gewebe scheint die in eiweissartige und leimgebende zu sein. Zur Classe der eiweissartigen Körper gehört das Eiweiss, der Faserstoff und der Kässtoff. Die essigsaure Lösung dieser Stoffe wird von rothem Cyaneisenkalium gefällt. Die zweite Classe, die leimgebenden Gewebe, umfasst Zellgewebe, äussere Haut, Knorpelgewebe, Sehnengewebe, elastisches Gewebe. Ihre Auflösung wird vom rothen Cyaneisenkalium nicht gefällt, die einfachen Materien, deren essigsaure Auflösung vom rothen Cyaneisenkalium nicht gefällt werden, sind Leim, Osmazom und Speichelstoff. Der Unterschied im Verhalten zum Kaliumeisencyanid scheint durchgreifend, so lange man annimmt, dass die innere Haut der Arterien oder das elastische Gewebe beim Kochen keinen Leim gebe und dass es auch nicht leimgebende Knorpel gebe. Allein alles elastische Gewebe giebt nach sehr langem (48stündigem) Kochen Leim und die Eintheilung der Knorpel in leimgebende und nicht leimgebende scheint in aller Strenge nicht mehr durchführbar zu sein, da die angeblich nicht leimgebenden Knorpel (Kehlkopfknorpel, Zwischengelenkknorpel u. s. w.) nach längerem Kochen alle in Leim gelöst werden,

Nur etwa die Ohrknorpel bleiben als nicht leimgebende übrig, welche selbst in 36 — 48 Stunden keinen gelatinirenden Leim geben. Indessen gelatinirt auch der Leim der Fischknochen nicht recht, obgleich er sonst mit dem Leim übereinkommt; auch verhält sich das durch Kochen gewonnene Extract der Ohrknorpel chemisch dem Leim von Gelenkknorpeln gleich und so scheint kein Grund mehr für die Trennung der Knorpel in leimgebende und nicht leimgebende übrig. Es können vielmehr nur die Gewebe, deren saure Auflösung durch Cyaneisenkalium nicht gefällt wird, unter dem Namen der leimgebenden Gewebe den eiweissartigen gegenüber gestellt werden. Die Zeit, welche nöthig ist, um aus dem thierischen Gewebe Leim auszuziehen, ist sehr verschieden. Am schnellsten erfolgt dieses bei Hirschhorn, dann bei Sehnengewebe, Zellgewebe, Knochengewebe, später bei den permanenten Knorpeln und dem noch knorpeligen Theile des Skeletts der Neugebornen, dann bei den Faserknorpeln, noch später bei dem elastischen Gewebe, und am spätesten bei den Ohrknorpeln und den spongiösen Knorpeln überhaupt. Indessen ist auch das gelatinirende Extract, welches man Leim nennt, nicht von allen diesen Substanzen von gleicher Beschaffenheit. Es giebt nämlich zwei Arten von Leim, den *gewöhnlichen Leim, Tischlerleim, Colla,* und eine andere davon verschiedene Substanz, die der Verf. *Knorpelleim, Chondrin,* nennt. Der Verf. fand letztere Substanz zuerst in einer pathologischen Knochengeschwulst, dann in den permanenten Knorpeln mit Ausnahme der Faserknorpel. Das Extract aus den Knorpeln der Knorpelfische steht ihm sehr nahe, auch der Leim des elastischen Gewebes zeigt Uebereinstimmungen damit.

1) *Colla, Tischlerleim, Leim der Knochen, Sehnen, Häute, Hausenblase.* Seine Eigenschaften sind bekannt. Er wird von Galläpfelinfusion, Chlor, Weingeist, Quecksilberchlorid, schwefelsaurem Platinoxyd, Platinchlorid gefällt; nicht aber von Salzsäure, Essigsäure, essigsaurem Blei, Alaun, schwefelsaurer Thonerde, schwefelsaurem Eisenoxyd. (S. d. vorhergehende Abhandlung). Hausenblase unterscheidet sich vom gewöhnlichen Leim nur durch ihre grössere Löslichkeit im Weingeist.

2) *Knorpelleim, Chondrin.* Er findet sich in den perma-

nenten Knorpeln mit Ausnahme der Faserknorpel; man gewinnt ihn durch 12-, 15-, 18stündiges Kochen aus den Knorpeln des Kehlkopfs, den Rippenknorpeln, Gelenkknorpeln, die sich endlich ganz auflösen. Eingedampft ist er farbloser als Tischlerleim. Er gesteht beim Erkalten zur klaren Gallerte, die getrocknet weniger braun ist als gewöhnlicher Leim. Stimmt der Knorpelleim durch sein Aufquellen im kalten Wasser und Löslichkeit im heissen Wasser, durch seine Reactionen gegen Gallápfelinfusion, Chlor, Weingeist, Quecksilberchlorid mit gewöhnlichem Leim überein, so unterscheidet er sich ganz davon durch sein Verhalten gegen Alaun, schwefelsaure Thonerde, Essigsäure, essigsaures Blei und schwefelsaures Eisenoxyd. Alle diese Substanzen fällen den Knorpelleim, nicht aber den gewöhnlichen Leim. Am stärksten sind die Niederschläge von Alaun und schwefelsaurer Thonerde, sie ballen sich leicht zusammen, der Niederschlag von Essigsäure dagegen ist fein vertheilt und macht die Lösung stark weiss getrübt, die Niederschläge vom essigsauren Blei und schwefelsaurem Eisenoxyd bilden kleinere oder grössere Flocken. Um allen Knorpelleim aus einer Auflösung auszufällen, bedarf es nur äusserst wenig einer Auflösung von schwefelsaurer Thonerde oder Alaun. Diese Niederschläge lösen sich in kaltem und heissem Wasser nicht wieder, wohl aber im Ueberschusse des Fällungsmittels. Um den Knorpelleim ganz auszufällen, muss man daher das Fällungsmittel nur tropfenweise zusetzen. Das abgedampfte Filtrat enthält nur noch Spuren thierischer Materie, zum Beweise, dass nicht etwa eine zweite Substanz neben dem Chondrin die Ursache der Fällung ist. Der Niederschlag des Chondrins mit Essigsäure wird von mehr Essigsäure nicht aufgelöst, wohl aber durch Neutralisation mit Kali. Die Niederschläge von Alaun, von schwefelsaurer Thonerde und Essigsäure werden von wenig zugesetztem essigsaurem Kali und Natron oder Chlornatrium nicht wieder aufgelöst, versetzt man aber die mit Alaun, schwefelsaurer Thonerde oder Essigsäure gefällte Chondrinlösung mit sehr viel essigsaurem Kali, Natron oder Kochsalz, so löst sich der Niederschlag vollständig wieder auf. Der Niederschlag mit essigsaurem Blei wird vom überschüssigen Fällungsmittel nicht wieder aufgelöst. Schwefelsaures Eisenoxyd bewirkt auf der Stelle einen sehr starken Niederschlag,

der von mehr schwefelsaurem Eisenoxyd nicht, wohl aber in der Wärme aufgelöst wird.

Salzsäure im Minimum der Lösung von Knorpelleim zugesetzt, bewirkt eine Fällung; grössere Mengen fällen den Knorpelleim nicht. Die Auflösung in Salzsäure wird von Kaliumeisencyanid nicht gefällt. Ganz concentrirte Lösung von Knorpelleim wird vom kaustischen Kali nicht getrübt; aus einer concentrirten Lösung von Leim schlägt Kalihydrat viel nieder. Der Niederschlag enthält nach Berzelius viel phosphorsaure Kalkerde. Von Platinchlorid wird der Knorpelleim getrübt, vom salpetersauren Silberoxyd kaum. Weingeist fällt das Chondrin wie den Leim, wird der Weingeist abfiltrirt und Wasser zugesetzt, so wird der Niederschlag wieder durchscheinend und löst sich in heissem Wasser ganz auf. Die Lösung wird wieder wie vorher von Alaun u. s. w. gefällt; was der Alkohol ausgezogen hat (Osmazom) aber nicht. Unter den gewöhnlichen thierischen Materien ist nur eine von Essigsäure fällbar, der Kässtoff. Dieser unterscheidet sich vom Knorpelleim durch das Gelatiniren der abgedampften Lösung des letzteren, so wie durch das Verhalten zu Salzsäure und Kaliumeisencyanid. Auch das in der Schleimhaut des Laabs enthaltene Verdauungsprincip (Pepsin), welches durch sehr verdünnte Säuren daraus ausgezogen werden kann, lässt sich zur Unterscheidung von Kässtoff und Chondrin anwenden. Es fällt Kässtoff, nicht aber Chondrin.

Es entstand die Frage, ob die verschiedenen Reactionen des Leims und Chondrins nicht von der Bereitung des ersteren herrühren, ob derselbe aus ganz frischen Theilen bereitet, sich nicht vielleicht wie Chondrin verhalte, oder ob vielleicht der Knorpelleim erst durch das lange Kochen aus Leim erzeugt werde? Die Bereitung ist indessen nicht Ursache der Verschiedenheit. Dass die Reactionen des Knorpelleims nicht erst durch langes Kochen entstehen, kann leicht bewiesen werden, denn auch Faserknorpel und Haut erfordern langes Kochen, um Leim zu geben, dieser ist aber Colla und kein Chondrin. Ausserdem ist 15—18stündiges Kochen, wie es zur Auflösung von Rippenknorpeln u. s. w. erforderlich ist, kein langer Zeitraum für Leimbildung, und diese Knorpel geben schon nach 6—8 stündigem Kochen so viel Chondrin, dass man dessen Reactio-

nen erkennen kann. Endlich bleibt auch der Leim nach langem Kochen sich gleich. Der Verf. bereitete selbst Leim aus ganz frischen Theilen, Sehnen und Haut, aus geraspeltem Hirschhorn und Knochen, und fand ihn ganz übereinstimmend mit Tischlerleim und verschieden vom Chondrin. Endlich untersuchte der Verf. auch: ob sich die Verschiedenheiten des Leims und Chondrins durch die Verbindung eines Salzes oder andern Körpers mit einem von beiden erklären liessen? Allein auch hier fiel die Antwort verneinend aus.

---

### *Verbreitung der verschiedenen Leimarten in den gesunden und kranken Geweben.*

1) *Haut.* Sie giebt beim Kochen gewöhnlichen Leim. Die Theorie des Weissgerbens leitet auf die Idee, dass der Leim der Haut von Chloraluminium niedergeschlagen werde. Das Weissgerben besteht bekanntlich darin, dass die Häute in eine Auflösung von Alaun und Kochsalz gelegt werden. Das hierbei entstehende Chloraluminium schlägt indess den Leim nicht nieder. Der Verf. kochte zum Weissgerben bestimmte Haut, die durch Behandlung mit Kalk enthaart war. Der erhaltene Leim war der gewöhnliche, und hatte also auch die Behandlung mit Kalk ihm keine Fällbarkeit durch Alaun u. s. w. mitgetheilt. Es ist also noch keine Theorie des Weissgerbens vorhanden. Das Kochsalz kann dem thierischen Gewebe Wasser entziehen und die Fasern der Haut können sich mit Chloraluminium verbinden und dadurch der Fäulniss widerstehen, aber der durch Kochen aus thierischen Theilen gewonnene Leim bildet, wenn er sich mit Chloraluminium verbindet, so gut wie mit Alaun und schwefelsaurer Thonerde eine lösliche Verbindung.

2) *Sehnengewebe.* Der daraus erhaltene Leim zeigte ganz die Eigenschaften des gewöhnlichen.

3) *Cornea des Auges.* Sie löst sich in Chondrin.

4) *Elastisches Gewebe.* Der Leim, den es giebt, entfernt sich in einigen Puncten vom Knorpelleim, stimmt aber auch mit dem gewöhnlichen Leim nicht überein. Er wird vom essigsauren Blei getrübt, von Essigsäure gefällt, eben so von Alaun

und schwefelsaurer Thonerde; schwefelsaures Eisenoxyd fällt ihn nicht und macht ihn nur opalisirend.

5) *Faserknorpel* geben gewöhnlichen Leim.

6) *Spongiöse Knorpel* (Ohrknorpel u. s. w.) geben ein nicht gelatinirendes Extract, von Leim und Chondrin verschieden, dessen chemische Eigenschaften jedoch mit Chondrin fast übereinkommen.

7) *Permanente Knorpel* (Rippenknorpel, Knorpelüberzüge der Gelenkköpfe) lösen sich zu reinem Chondrin auf.

8) *Knochenknorpel vor der Ossification* enthalten Chondrin.

9) *Knochenknorpel nach der Ossification* geben gewöhnlichen Leim, man mag sie vorher von Kalksalzen befreit haben oder nicht.

10) *Krankhaft ossificirte permanente Knorpel* gaben gewöhnlichen Leim.

11) *Hautknochen.* Die Existenz des Leims in den Skeletttheilen scheint überall an das Vorhandensein der phosphorsauren Kalkerde gebunden. Im Skelett der wirbellosen Thiere ist kein Leim vorhanden. Krebsschaalen, Os sepiae gaben keinen Leim.

12) *Zahnknorpel.* Pferdezähne gaben nach Ausziehung der Kalkerde wahren Leim, Fischbein dagegen nicht und ist wahres Horn.

13) Durch Osteomalacie erweichte Knochen gaben Leim.

---

## IV.

## *Katechusäure, Japonsäure und Rubinsäure.*

Ueber diese Säuren ist von Svanberg*) eine Arbeit erschienen, deren wesentlichste Resultate folgende sind:

Es schien nicht unwahrscheinlich, dass die Zusammensezzung der Katechusäure in einem einfachen Verhältnisse zur Gallussäure stehen werde, da der Gerbstoff der Galläpfel zu dem des Katechu nach Pelouze in einem solchen Verhältnisse steht, dass ersteres auf dasselbe Kohlenwasserstoffradical andert-

*) Pogg. Annalen Bd. XXXIX, 161.

halb Mal so viel Sauerstoff enthält, als der letztere, d. h., dass, wenn der Galläpfel-Gerbstoff = $C_{18}$ $H_{18}$ $O_{12}$ ist, der Katechugerbstoff $C_{18}$ $H_{18}$ $O_8$ sein würde. (Indessen ist ersterer nach Liebig $C_{18}$ $H_{16}$ $O_{12}$.)

### Katechusäure.

Die Katechusäure wurde zuerst auf die von Büchner vorgeschriebene Weise bereitet, welche in Folgendem besteht: 8 Unzen Katechu von Bombay (das bengalische giebt weniger) macerirt man 8 Tage lang unter Umrühren mit dem 4fachen Gewicht Wasser, lässt die Flüssigkeit klären und giesst ab. Den Rückstand übergiesst man wieder mit 4 Theilen Wasser, verfährt wie vorher, wieherholt diess 3—4 Mal, aber nur mit dem doppelten Gewicht Wasser, worauf man das Ungelöste mit dem 8fachen Gewichte kochenden Wassers auflöst. Die Lösung, welche nun die Katechusäure (Büchner's Tanningensäure) und Gerbstoff enthält, wird kochendheiss mit Bleiessig vermischt, bis eine abfiltrirte Probe nur noch die Farbe von Rheinwein zeigt. Dadurch wird die färbende Substanz niedergeschlagen. Die Lösung wird kochendheiss schnell filtrirt. Beim Erkalten trübt sich die Flüssigkeit und die Säure setzt sich in Gestalt eines weissen körnigen Niederschlags ab. Dieser wird abfiltrirt, nochmals in kochendem Wasser aufgelöst, mit Eiweiss geklärt und kochendheiss in eine verschliessbare Flasche filtrirt, denn in der Luft färbt sich die Flüssigkeit. Nach dem Absetzen wird sie nochmals in einer mit Wasser gefüllten verschlossenen Flasche aufgelöst, indem man diese langsam erwärmt, und dann wieder langsam erkalten lässt. Die ausgepresste trockne Säure ist ein weisses leichtes zartes Pulver von eigenem süsslichen Geschmack, dass zu seiner Lösung in Wasser bei 5° 16000, bei 100° aber nur 3—4 Theile fordert, leichter aber in Alkohol löslich ist.

Da indessen die Säure auf diesem Wege niemals rein erhalten werden konnte, so wurde die darnach grösstentheils zuvor gereinigte Säure in warmem Wasser gelöst, vollkommen mit Bleizucker niedergeschlagen und darauf das katechusaure Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Katechusäure wurde mit 90° warmem Wasser aus dem Schwefelblei ausgezogen, das den Farbstoff zurückhielt. Beim Erkalten setzte sie

sich im vollkommen weissen Zustande ab. An der Luft wird die noch feuchte Säure schnell gelb. Sie muss daher schnell ausgepresst und dann im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet werden.

Die Katechusäure ist eine äusserst schwache Säure. Sie zersetzt selbst im Kochen den kohlensauren Kalk nicht, und das kohlensaure Kali nur dann, wenn man sie in sehr grossem Ueberschusse anwendet.

Trockne Katechusäure absorbirt Ammoniakgas. Die Verbindung zersetzt sich aber beim Erwärmen und im Vacuo. Nachdem die Säure mit Ammoniak behandelt und von diesem im luftleeren Raume wieder befreit worden ist, löst sie sich auch in kaltem Wasser, allein einige Augenblicke nachher geht sie in ihren früheren Zustand zurück und fällt in Gestalt eines weissen Pulvers zu Boden. Lässt man zu den Verbindungen der Säure mit Alkalien Luft zutreten, so absorbiren sie Sauerstoff und gehen in eine neue Verbindung über, von der hernach die Rede sein wird.

Die Katechusäure giebt keinen Niederschlag mit *Leimlösung*. *Essigsaurer Kalk* wird mit weisser Farbe gefällt; der Niederschlag löst sich nicht im Wasser, färbt sich aber an der Luft.

*Essigsaurer Baryt* wird weder von der freien, noch von der mit Ammoniak gesättigten Säure gefällt. *Essigsaures Kupferoxyd* ebenfalls nicht, aber die Lösung wird braun. *Salpetersaures Silberoxyd* wird nicht von der freien Säure gefällt, setzt man aber etwas Ammoniak zu, so entsteht ein schwarzer Niederschlag, der sich weder in Salpetersäure, noch Ammoniak löst.

*Chlorgoldkalium* wird von freier Katechusäure mit rothbrauner Farbe gefällt, der Niederschlag löst sich in viel Wasser. In der Wärme wird Gold reducirt.

*Chlorplatinnatrium* wird kalt nicht gefällt, in der Wärme reducirt sich langsam Platin.

Bei allen diesen Reductionen von Metallsalzen scheint die Säure die gleiche Umwandlung zu erleiden, wie unter Mitwirkung von Alkalien an der Luft.

*Essigsaures Bleioxyd* wird von der freien Säure mit weis-

ser Farbe gefällt. Der Niederschlag löst sich allmählig, an der Luft wird er gelb.

0,4233 dieses katechusauren Bleioxyds gaben verbrannt 0,1882 Rückstand mit 0,0460 metallischem Blei. Hiernach ist das Sättigungsvermögen der Säure 5,93 und das Atomgewicht 1683,94.

0,4380 reine Katechusäure gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,9905 Gr. Kohlensäure und 0,1862 Wasser, entsprechend

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 62,53 |
| Wasserstoff | 4,72 |
| Sauerstoff | 32,75. |

Geht man von der Zusammensetzung des katechusauren Bleioxyds aus und nimmt man an, dass die freie Säure ein At. Wasser enthält, so ist sie:

$$C_{15}\ H_{12}\ O_6$$

in 100 Theilen:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 62,94 |
| Wasserstoff | 4,11 |
| Sauerstoff | 32,95. |

Das Atomgewicht würde dann sein 1708,96, was jedenfalls richtiger ist, als das direct gefundene, da das Salz nicht wohl rein erhalten werden konnte und an der Luft ein Körper mit geringerem Atomgewichte sich daraus bildet.

Die wasserfreie Katechusäure würde nach dem Vorstehenden sein:

$$C_{15}\ H_{10}\ O_5$$

die wasserhaltige:

$$C_{15}\ H_{10}\ O_5 + \dot{H}.$$

## Japonsäure.

Behandelt man Katechusäure unter Luftzutritt mit Aetzkali, so wird die Lösung anfangs roth und zuletzt schwarz. Hierbei wird Sauerstoff absorbirt. Ist das Kali im Ueberschuss vorhanden und wirkt zugleich Wärme mit ein, so geht die Umwandlung schneller vor sich. Mit Ammoniak erfolgt eine gleiche Veränderung.

Die alkalische dunkle Flüssigkeit, welche durch mehrtägige Einwirkung des Kali's und der Luft auf Katechusäure in der Wärme erhalten worden war, wurde mit Essigsäure be-

handelt, fast zur Trockne abgedunstet und darauf mit Wasser übergossen, welches das essigsaure Kali löste und saures japonsaures Kali zurückliess, das zu seiner Reinigung mehrmals mit Weingeist gewaschen werden musste. Um daraus die Säure abzuscheiden, löst man das Salz in Wasser und setzt Salzsäure in möglichst geringem Ueberschusse zu, wobei die Japonsäure sich ausscheidet. Bei grösserem Ueberschusse der Salzsäure wird viel Japonsäure gelöst. Die Japonsäure ist schwarz und löst sich nur wenig, getrocknet fast gar nicht im Wasser. Feucht in warmen Wasser gelöst, giebt sie eine lackmusröthende Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten die Säure in schwarzen Körnern absetzt. Sie ist unlöslich im Weingeist. Von Essigsäure wird sie nicht aus ihren Lösungen gefällt, aber wenn das neutrale Kalisalz mit überschüssiger Essigsäure eingetrocknet wird, so verwandelt es sich in das saure. Die Salze der Japonsäure krystallisiren nicht, sondern trocknen zu harten gestaltlosen Massen ein. Das neutrale Kalisalz erhält man, wenn das saure mit ätzendem Kali gekocht und das überschüssige Kali mit Alkohol weggenommen wird. Seine Lösung giebt schwarze voluminöse, in verdünnter kalter Salpetersäure nicht lösliche Niederschläge mit Chlorbaryum, Chlorcalcium, Chloraluminium. Mit schwefelsaurem Kupferoxyd giebt es einen tief dunkelgrünen, mit salpetersaurem Silberoxyd einen schwarzen Niederschlag, der nach dem Trocknen von Salzsäure nicht zersetzt wird.

0,487 saures japonsaures Silberoxyd hinterliessen beim Verbrennen 0,157 Silber, was bei 2 Atomen Säure ein Sättigungsvermögen von 3,648 und bei 1 Atom von 7,296 entspricht. Hiernach wäre das doppelte Atomgewicht der Säure 2740,9, das einfache 1370,4. Aus neutralem japonsaurem Silberoxyd, das aber nicht rein erhalten werden konnte, ergab sich das Atomgewicht zu 1351,0.

Bei der Verbrennung des japonsauren Silberoxyds mit Kupferoxyd ergab sich folgende Zusammensetzung der Säure:

| | Versuch. | Berechnung. |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | 67,04 | 67,09 |
| Wasserstoff | 3,77 | 3,65 |
| Sauerstoff | 29,19 | 29,26. |

Die Rechnung ist nach der Formel $\dot{A}g\ C_{24}\ H_{16}\ O_8$, oder,

wenn man $C_{12}$ $H_8$ $O_4$ = $\overline{J}$ setzt, nach der $\dot{A}g$ $\overline{J}_2$ geführt. Das daraus abgeleitete Atomgewicht ist 1367,16, das Sättigungsvermögen $\frac{1}{4}$ des Sauerstoffgehalts = 7,32.

Die Japonsäure gab:

| | Versuch. | Berechnung. |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | 62,19 | 61,99 |
| Wasserstoff | 4,26 | 4,22 |
| Sauerstoff | 33,55 | 33,79. |

Die Rechnung ist nach der Formel $C_{12}$ $H_8$ $O_4$ + $\dot{H}$ geführt.

### Rubinsäure.

Löst man Katechusäure in kohlensaurem Kali und lässt die Lösung kalt an der Luft stehen, so wird sie roth und trocknet zu einer unkrystallinischen harten Masse ein, welche sich schwer in Wasser löst. Diese ist rubinsaures Kali mit überschüssigem kohlensaurem Kali. Wendet man beim Abdampfen Wärme an, so bildet sich Japonsäure, daher alle Abdampfungen von Rubinsäure im Vacuo geschehen müssen. Das eingetrocknete Salz wird gepülvert, mit Wasser angerührt und längere Zeit stehen gelassen. Das Gelöste wird mit Essigsäure versetzt, um die Kohlensäure auszutreiben, wobei wohl auch etwas Rubinsäure frei wird. Die Lösung wird von der daraus gefällten Rubinsäure schnell abfiltrirt, weil diese allmählig an der Luft in Japonsäure übergeht, und mit starkem Weingeist gefällt, wobei das rubinsaure Kali niederfällt, das man mit Alkohol abwäscht. Es fällt Erd- und Metallsalze mit rother Farbe.

0,530 Gr. rubinsaures Silberoxyd gaben 0,188 Silber. Sättigungsvermögen = 4,215, Atomgewicht = 2358,7.

0,2075 gaben in einem zweiten Versuche 0,07375 Silber. Sättigungsvermögen = 4,18, Atomgewicht 2351,2.

Bei der Analyse des Silbersalzes mit Kupferoxyd wurde erhalten:

| | Versuch. | Berechnung. |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | 59,12 | 58,53 |
| Wasserstoff | 3,42 | 3,19 |
| Sauerstoff | 37,46 | 38,28. |

Die Rechnung ist nach der Formel $C_{18}$ $H_{12}$ $O_9$ geführt, welche das Atomgewicht = 2350,75, giebt.

Freie Rubinsäure gab:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 61,89 |
| Wasserstoff | 4,21 |
| Sauerstoff | 33,90. |

Diese Zusammensetzung stimmt fast gänzlich mit der wasserhaltigen Japonsäure, was beweist, dass die Rubinsäure für sich, im ungebundenen Zustande, nicht bestehen kann, sondern dass sie auf Kosten der Luft in Japonsäure übergeht.

Wird Katechusäure mit schwachem Königswasser behandelt, so geht sie in ein rostgelbes Pulver über, was von der vorhergehenden Säure verschieden ist. Wird ferner Katechusäure in vielem Wasser gelöst, der Luft ausgesetzt, und endlich in der Wärme eingedunstet, so trocknet sie zu einer leichtlöslichen rothen Masse ein, die also ebenfalls nicht Rubinsäure sein kann.

---

# Mineralogie.

## *Bestimmung neuer Mineralien.*

Von

August Breithaupt.

### 1.

### *Symplesischer Diatom* oder *Symplesit.*

Der Name hat Bezug auf mehrfache naturhistorische und chemische Nachbarschaft, in der das Mineral erscheint, von συμπλησιάζω, von vielen Seiten benachbart sein, vielen nahe stehend.

Seinen mineralogischen Eigenschaften nach gehört dieser neue Körper in die Ordnung der Phyllite und darin in das Geschlecht Diatom meines Systems, in welchem Kobaltblüthe oder kobaltischer Diatom, und Eisenblau oder siderischer Diatom als bestimmte Specien, das Nickelgrün aber anhangsweise erscheinen.

Mineralogische Charaktere.

Perlmutterglanz auf der vollkommensten Spaltungsfläche.

Farbe, blass indigblau, Mittel zwischen indigblau und seladongrün, selten und nur oberflächlich Mittel zwischen berg- und lauchgrün. Strich, sehr blass indigblau, mitunter dem Farblosen nahe kommend.

Durchscheinend, bis selten halbdurchsichtig.

Theils in etwas breiten nadelförmigen Krystallen, deren Habitus und Combination eine treue Copie des kobaltischen Diatom ist, meist büschelförmig zusammengehäuft. Messbare Individuen sind zur Zeit noch nicht vorgekommen. Die Spaltbarkeit in der brachydiagonalen Richtung ist vollkommen. —

Theils in kleinen derben Partieen, büschel- und sternförmig aus einander laufend strahlig-faserig*).

Leicht zerspringbar.

Ziemlich milde.

Härte = $2\frac{1}{2}$ bis 3.

Specifisches Gewicht = 2 . 957.

Chemische Charaktere.

Im Glaskölbchen vor dem Löthrohr so stark geglüht, dass es an der Grenze der Schmelzung steht, wird es nelken- bis kastanienbraun, oder eigentlich rostbraun, und giebt $26\frac{1}{4}$ p. C. Wasser aus. Herr Gewerkenprobirer Plattner, von dem die folgenden chemischen Untersuchungen angestellt wurden, fand nur $24\frac{2}{3}$ p. C. Wasser. Bei einer Temperatur bis 80° findet keine Veränderung Statt, wohl aber folgt das Austreiben des Wassers in noch höherer Temperatur. Treibt man die Temperatur so hoch, dass der Symplesit zum Glühen kommt, dann sublimirt sich nicht wenig arsenige Säure und ein in den Hals des Kolbens gestecktes, befeuchtetes Lackmuspapier wird roth gefärbt. Das durchglühte Stück zeigt eine schwarze Farbe und folgt dem Magnet.

In der Pincette kann er nicht geschmolzen werden; er färbt aber die äussere Flamme hellblau, wie Arsen. Das angewandte Probestückchen bekommt eine schwarze Farbe und wird vom Magnete gezogen.

Auf Kohle, sowohl im Oxydations- als im Reductionsfeuer, verbreitet es einen starken Arsengeruch, färbt sich schwarz, schmilzt aber nicht und folgt dann dem Magnete.

Zu Phosphorsalz, Borax und Soda verhält sich das auf Kohle gut durchgeglühte Mineral wie Eisenoxydul mit einer Spur von Manganoxydul.

Eine besondere Probe auf Schwefelsäure zeigt, dass dieses Mineral auch nicht ganz frei von einem geringen Gehalte derselben sei.

Der Symplesit besteht demnach aus *Arsensäure*, Schwefelsäure sehr wenig, *Eisenoxydul*, Manganoxydul sehr wenig,

*) Dann dem blauen Wavellit von Langen-Striegis bei Freiberg, dem Krokydolith von Friedrichswärn in Norwegen, auch manchem faserigen siderischen Diatom täuschend ähnlich.

und *Wasser*. Er ist mithin ein siderischer Diatom, ein Eisenblau, in welchem die Phosphorsäure durch Arsensäure vicariirt wird, und wahrscheinlich der Formel $\dot{F}_3\ \dddot{\bar{A}} + 8\ \dot{H}$ entsprechend.

Vergleichende Charaktere.

Die grosse Aehnlichkeit des Minerals mit siderischem Diatom und mit kobaltischem Diatom zeigt auf's Neue, wie, innerhalb der Grenzen eines Geschlechts, einerseits die Basen des Eisenoxyduls und des Kobaltoxyds, andrerseits aber Arsensäure und Phosphorsäure homöomorph sind, und der Symplesit zeigt recht deutlich die doppelte Nachbarschaft, indem er in sich die Base der einen Species und die Säure der andern vereinigt. Stimmt die Krystallform aller drei Specien unter einander, so ist bei der neuen zugleich die Farbe der siderischen und das Gewicht der kobaltischen nachgeahmt. — Mit den bekannten Mineralien, die wesentlich arsensaures Eisenoxydul und Eisenoxyd enthalten, als mit Skorodit, Siderit (Würfelerz) und Eisensinter, findet keine mineralogische Aehnlichkeit Statt.

Vorkommen.

Der Symplesit findet sich als neuestes Gebilde auf und über synthetischem Markasit oder Nickelglanz und siderischem Carbon-Spath auf den Eisengruben bei Lobenstein im reussischen Voigtlande. An dem einen Exemplar kam auch etwas Siderit mit vor.

---

2.

*Diadochit*,

d. i. so viel als vicariirend, nach *διαδέχομαι* stellvertreten, weil in dem Mineral, verglichen mit dem Eisensinter, die Arsensäure durch die Phosphorsäure vicariirt wird.

Mineralogische Charaktere.

Wachs- bis Glasglanz, zum Theil ziemlich lebhaft.

Die Farbe ist stets gelb, besonders dunkel wachsgelb, dem gelblichbraunen schon manchmal genähert.

Der Strich ist farblos.

Durchscheinend bis undurchsichtig.

Nierenförmige und tropfsteinartige Gestalt, welche im Innern eine nach der äussern Oberfläche gekrümmte schalige Zusammensetzung zeigt. Der Bruch ist muschelig.

Leicht zerspringbar.

Spröde.

Härte = $3^1/_2$ bis $4^1/_4$. Auf der Feile ist ein gewisser Grad von Zähigkeit zu bemerken.

Specifisches Gewicht = 2 . 035 bis 2 . 037.

Es ist hiernach der Diadochit ein porodisches Gebilde und hat die grösste Aehnlichkeit mit dem Eisensinter, von dem er sich durch lichtere Farbe, farblosen Strich und niedrigeres specifisches Gewicht unterscheidet.

Ein das neue pechähnliche Mineral begleitender blasser Oker scheint dieselbe Substanz in anderem Aggregatzustande zu sein, und wechselt auch zum Theil in einzelnen Lagen der schaligen Zusammensetzung.

### Chemische Charaktere.

Vor dem Löthrohre im Glaskölbchen erhitzt, giebt der Diadochit $36^1/_2$ p. C. Wasser aus, und Lackmuspapier wird dabei geröthet. Er wird dadurch blasser, decrepitirt und sintert auch wohl wieder etwas zusammen.

In der Pincette wird die Flamme sogleich grün gefärbt, und diese Reaction auf Phosphorsäure ist ausgezeichnet und stark. Uebrigens bläht sich der Körper etwas auf und schmilzt nur in den Ecken zu einer schwarzen Fritte, welche vom Magnete wenig gezogen wird. Die Probe mit dem Eisendrath auf Phosphorsäure zeigt vielen Gehalt derselben an.

Die gewöhnlichen Flüsse weisen einen starken Gehalt an Eisenoxyd nach.

Eine besondere Probe auf Schwefelsäure zeigt einen geringen Gehalt derselben an; aber von Arsensäure ist keine Spur vorhanden.

Das Mineral besteht somit wesentlich aus *phosphorsaurem Eisenoxydhydrat* und ist also ein Eisensinter, in welchem die Arsensäure durch Phosphorsäure vertreten wird. Und wenn man einst in der Kenntniss der porodischen Gebilde mehr vorschreitet, wird man den Eisensinter und den Diadochit in ein Genus bringen müssen.

Vorkommen.

Diess Mineral ist ein neues Gebilde in den Alaunschieferbrüchen von Arnsbach bei Schmiedefeld im Herzogthum Saalfeld.

---

3.

*Lavendulan.*

Dieser Name hat seine Beziehung auf die lavendelblaue Farbe des Minerals, diese aber ihre Bezeichnung von der Blüthe der Spica lavendula.

Aeussere Kennzeichen.

Wachs- bis Glasglanz.
Farbe, lavendelblau. Strich, ebenso, blasser.
Durchscheinend.
Nierenförmige Gestalt, im Innern schalige Zusammensetzung, nach der äussern Oberfläche gekrümmt. Bruch, muschelig.
Leicht zerspringbar.
Nicht sonderlich spröde.
Härte = 3 bis $3\frac{3}{4}$.
Specifisches Gewicht = 3 . 014.

Auch dieses Mineral ist ein opalartiges, porodisches Gebilde, doch wegen seiner Farbe und der Abstufung des specifischen Gewichts weder mit Allophan, noch mit Kupferblau zu verwechseln.

Chemische Charaktere. (Nach Herrn Plattner).

Im Glaskolben giebt der Lavendulan Wasser, welches weder sauer noch alkalisch reagirt. Das eingelegte Stück decrepitirt äusserst wenig, bekommt ein blättriges Ansehen mit bläulichgrauer Farbe, und lässt sich nach der Abkühlung zwischen den Fingern zerreiben.

In der Pincette ist er sehr leicht schmelzbar und färbt die äussere Flamme hellblau wie Arsen. Die geschmolzene Probe krystallisirt unter der Abkühlung mit grossen Flächen, ähnlich wie phosphorsaures Bleioxyd auf Kohle nach der Behandlung im Reductions-Feuer. Die Krystalle sind schwarz und undurchsichtig, aber einige besitzen eine dunkel hyacinthrothe Farbe. [Diese Krystallkügelchen sind ungewöhnlich schön, und ich glaube daran das domatische Dodekaëder zu erkennen; doch weiss man, dass die Combination eines flachen Rhomboë-

ders mit dem dazu gehörigen Prisma ebenfalls fünfseitige Flächen bieten. Breithaupt.]

Auf Kohle im Reductionsfeuer schmilzt er und scheint sich zu reduciren, während ein starker Geruch nach Arsen wahrgenommen wird.

In Borax und Phosphorsalz löst er sich leicht auf und ertheilt den Gläsern eine Farbe, die in der Wärme bläulichgrün und nach der Abkühlung smalteblau erscheint. — Mit Soda verbindet er sich unter Brausen, die entstandene Masse scheint aber unschmelzbar zu sein. Mit Soda und Borax zugleich bekommt man auf Kohle im Reductions-Feuer eine flüssige Perle, aus welcher sich unter Entwickelung von Arsendämpfen kleine leichtflüssige Metalltheile zu einer Kugel vereinigen, die sich bei weiterer Prüfung als eine Verbindung von Arsen, Kobalt, Nickel und Kupfer zeigt.

Die mit Soda und Borax erhaltene Perle, welche von Kobalt ein wenig gefärbt erschien, wurde noch auf Kali und verschiedene Erden untersucht; allein es konnte davon nichts aufgefunden werden.

Es erscheint demnach der Lavendulan aus

*arsensaurem Kobaltoxyd* (Hauptbestandtheil),
*arsensaurem Nickeloxyd*,
*arsensaurem Kupferoxyd*,
und aus *Wasser*

zusammengesetzt.

### Vorkommen.

Der Lavendulan ist auf der Grube Gallliäische Wirthschaft bei Annaberg im Erzgebirge gangweise mit Speiskobalt, Quarz, Eisenkies u. s. w. vorgekommen und höchst selten.

---

## 4.

## *Variscit.*

Das in Rede stehende Mineral findet sich im Voigtlande, welches den lateinischen Namen Variscia hat, und darnach ist jene Benennung gebildet.

### Mineralogische Charaktere.

Das Mineral ist wachsartig, wenig glänzend bis schimmernd.

Farbe: apfelgrün. Strich, weiss. Im Striche glänzender werdend. Durchscheinend.

Nierenförmig noch häufiger in Gangtrümmern. Der Bruch ist muschelig, geht zuweilen ins Unebene über.

Nicht sonderlich schwer zersprìngbar.

Etwas spröde.

Härte = 6 bis $6\frac{1}{2}$.

Specifisches Gewicht = 2,345 bis 2,379, nach vier Versuchen.

Fühlt sich fettig an.

Aus diesen Charakteren ergiebt sich zwar einige Aehnlichkeit des Variscits mit dem Kalait, und man hatte auch jenen für diesen angesprochen und ausgegeben; indessen sind die Härte und Gewichts-Unterschiede sehr gross. Nicht minder zeigen die folgenden chemischen Eigenschaften eine wesentlich andere Mischung dieses porodischen Gebildes.

Chemische Charaktere. (Nach Herrn Plattner.)

Im Glaskolben giebt er, ohne zu decrepitiren, ziemlich viel Wasser, welches alkalisch reagirt. Das eingelegte Stück nimmt dabei eine schwache Rosenfarbe an.

In der Pincette zeigt er sich völlig unschmelzbar und bekommt eine weisse Farbe, die sich im Reductionsfeuer nicht verändert. Berührt man die Probe mit der Spitze der blauen Flamme, so wird die äussere Flamme intensiv bläulichgrün, wie von Phosphorsäure gefärbt.

In Borax löst er sich, selbst in Stücken, ziemlich leicht, zu einem klaren schwach gelblichgrünen Glase auf, welches nicht unklar geflattert werden kann. — In Phosphorsalz verhält sich's ebenso.

Von Soda wird er unter Brausen zerlegt, schmilzt aber mit solcher nur unvollkommen; von einem grössern Zusatz an Soda wird er ganz unschmelzbar.

Vom Kobaltoxyde nimmt er im Oxydationsfeuer eine blaue Farbe an.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass der Variscit hauptsächlich aus phosphorsaurer Thonerde besteht. Eine besondere Probe auf Phosphorsäure bestätigte das Dasein derselben.

Schmelzt man den Variscit mit gleichen Theilen Soda und Borax auf Kohle zur klaren Perle und zerlegt diese mit Hülfe

des nassen Weges, so lassen sich ausser der Thonerde auch wenig Talkerde, Eisenoxydul und Chromoxyd auffinden. Von Kieselerde, Kalkerde und Manganoxyd aber ist er ganz frei; auch konnte keine Flusssäure aufgefunden werden. Hingegen zeigte eine besondere Probe auf Ammoniak, dass er davon nicht wenig enthält.

Der Variscit besteht demnach aus

*Phosphorsäure, Thonerde, Ammoniak, Talkerde, Eisenoxydul, Chromoxyd* und *Wasser.*

Vorkommen.

Schon seit mehreren Jahren kennt man diess Mineral von Messbach im sächsischen Voigtlande, und es kommt im Quarze und auf demselben, so wie in einem nicht mehr frischen Kieselschiefer vor. Der ächte Kalait findet sich bekanntlich auch im Voigtlande, nämlich zu Oelsnitz.

---

5.

*Schweres Blei-Erz*, kürzer *Schwerbleierz.*

Da dieses Mineral in der Ordnung der Erze (Oxyde) ein neues Geschlecht begründet und wesentlich aus Blei besteht, so wird es als *Blei-Erz* und ferner mit dem specifischen Namen *schweres* sehr richtig systematisch bezeichnet sein. Dieser Name lässt sich auch leicht zu einem popularen verkürzen.

Aeussere Charaktere.

Metallisirender Demantglanz, schon ziemlich halbmetallischer.

Farbe, eisenschwarz. Läuft an und verliert dadurch den Glanz. Strich, braun.

Undurchsichtig.

Derb und krystallisirt in der Combination eines hexagonalen Pyramidoëders mit dem dazu gehörigen Prisma und dem basischen Flächenpaare, also wahrscheinlich P; ∞ P; oP, im Falle die beiden ersten Gestalten der ersten primären Richtung angehören und nicht etwa wie bei Eisen-Erzen und Korunden, der andern Richtung. Spaltbar in einigen Richtungen, jedoch nicht sehr deutlich, die wegen Undeut-

lichkeit und Kleinheit der dazu verwendeten Krystalle noch keinen nähern Aufschluss zuliessen. Der Bruch ist uneben. Nicht sonderlich schwer zerspringbar.
Spröde.
Specifisches Gewicht = 9,392 bis 9,448 nach zwei Versuchen.

Nach diesen Eigenschaften ist das Mineral mit keinem andern zu verwechseln, denn kommt auch bei dem ersten Blicke eine Aehnlichkeit mit einigen Eisen-Erzen entgegen, so giebt doch das excessiv hohe specifische Gewicht keine Verwechselungen zu, wodurch es selbst noch weit über Uran-Erz und Schwertantal-Erz steht.

### Chemische Charaktere.

Vor dem Löthrohre in der Reductionsflamme decrepitirt der Körper wenig, wandelt seine Farbe, nachdem man ihn wenige Male mit dem Feuer bestrahlt hat, in eine lebhaft rothe um, die nach dem Erkalten gelb wird. Auf der Kohle erhält man sofort nach einer kurzen kochenden Schmelzung das metallische Bleikorn. Man kann dasselbe ohne Rückstand abtreiben und die Kohle zeigt dann den bekannten Bleibeschlag.

In Salpetersäure ist es schwierig, in Salzsäure leicht löslich, und hierbei entwickelt sich etwas Chlor.

Alle übrigen Reactionen auf nassem und trocknem Wege zeigten, dass sich das neue Mineral ganz wie reines Bleisuperoxyd oder braunes Bleioxyd verhielt, dessen Mischung aus 86,62 Blei und 13,38 Sauerstoff zusammengesetzt ist. Herr Bergcommissionsrath Lampadius und Herr Gewerkenprobirer Plattner, denen ich Pröbchen davon zustellte, bestätigten diess vollkommen. Letzterer nahm nur noch eine Spur von Schwefelsäure wahr und bestimmte die Menge des Bleimetalls zu 86,2 p. C., mithin in ganz naher Uebereinstimmung mit der Angabe der chemischen Compendien. Es ist also dieses *Schwerbleierz* ein *natürliches Bleisuperoxyd.*

### Vorkommen.

Das einzige Stück, welches ich davon erhielt, bildet eine grosse schalenförmige Masse, fast ganz überdeckt von bleiischem Nadel-Spath (kohlensaurem Bleioxyd), kalaminem Blei-Spath (phosphorsaurem Bleioxyd), und bleiischem Phyllin-Spath

(schwefelkohlensaurem Bleioxyd). Den Fundort kenne ich nicht, da indessen das letztere Mineral zur Zeit nur von Leadhills in Schottland bekannt ist, so ist meine Vermuthung wohl nicht unbegründet, dass das Schwerbleierz denselben Fundort habe. Vielleicht wurde es bisher übersehen, weil es auch einer derben Masse des schwarzen bleiischen Nadel-Spaths, dem Werner'schen Schwarzbleierz, nicht unähnlich erscheint, besonders wenn es angelaufen ist.

---

6.

*Malthacit.*

Da diess Mineral so viel Aehnlichkeit mit dem Unschlitt (Inselt) zeigt, so habe ich obigen Namen nach dem griechischen Worte *μαλθακὸς* dafür gewählt.

Aeussere Kennzeichen.

Geringer Wachsglanz, im Striche lebhafter werdend.
Farbe, weiss, ins Gelbe nur geneigt.
Durchscheinend.
Meist in dünnen Platten, selten derb. Bruch, uneben bis muschelig (wie er bei der Zähigkeit und leichten Zerspringbarkeit am Unschlitt ganz ähnlich zu sehen ist),
Leicht bis sehr leicht zerspringbar.
Milde wie Wachs, und in frischen Stücken selbst etwas geschmeidig.
Specifisches Gewicht = 1,996 bis 2,010, nach drei Beobachtungen.
Nicht an der Zunge hängend.
Im Wasser langsam zerweichend und etwas zerfallend.
Fühlt sich sehr fettig an.

Nach diesen Kennzeichen steht er dem Pinguit am nächsten, von dem er sich jedoch durch die Farbe, das geringere Gewicht und den viel geringeren Eisengehalt unterscheidet. Er gehört gleichfalls den porodischen Gebilden an.

Chemische Kennzeichen.

Vor dem Löthrohre decrepitirt er wenig und brennt sich hart, ohne zu schmelzen. Er giebt aber viel Wasser aus.

Mit der Kobalt-Solution kommt die Erscheinung des Thonerdegehalts.

Herr Otto Meissner, ein junger Chemiker von Fähigkeit, hat eine Zerlegung vorgenommen und darin gefunden:

| | |
|---|---|
| 50,2 | Kieselerde |
| 10,7 | Thonerde |
| 0,2 | Kalkerde |
| 3,1 | Eisenoxyd |
| 35,8 | Wasser |
| 100. | |

Dass kein Gewichtsverlust erfolgte, rührt wahrscheinlich daher, dass — wie auch besondere Versuche bewiesen haben — der Wassergehalt in den Theilen eines Stückes ein wenig variirt.

Vorkommen.

Vor längerer Zeit schon wurde diess porodische Mineral durch den Artillerie-Oberlieutenant Herrn Törmer, einen sehr wissenschaftlichen Officier der sächsischen Armee, zu Steindörfel, zwischen Löbau und Budissin, entdeckt, wo es unter Blökken verwitterten Basalts und unzweifelhaft als Resultat der Auslaugung dieser Gebirgsart vorkommt.

---

## 7.

### *Kupferblau.*

Mit demselben Rechte, als man ein ähnliches Mineral schon seit langer Zeit Kupfergrün nennt, glaubte ich auch jenen Namen wählen zu dürfen, der auf Farbe und Gehalt Bezug hat.

Aeussere Kennzeichen.

Schimmernd. Auf Klüften glänzend.

Farbe, himmelblau. Strich, smalteblau. Im Striche an Glanze zunehmend

Derb und eingesprengt. Bruch, muschelig, meist sehr flach.

Nicht sonderlich schwer zerspringbar.

Spröde.

Im Wasser verschönt sich die Farbe und gewinnt die Durchscheinenheit. Hängt wenig oder nicht an der Zunge.

Härte = 5 bis 6.

Specifisches Gewicht = 2,560.

Farbe, höhere Härte und höheres Gewicht zeigen, dass das Mineral keine Abänderung des Kupfergrüns sein könne, für welche ich es vor der Untersuchung hielt. Jedenfalls gehört es den Porodinen mit an.

Chemische Kennzeichen. (Nach Herrn Plattner.)

Im Glaskolben bis zum Glühen erhitzt, färbt es sich fast schwarz und giebt Wasser aus, weniger jedoch als Kupfergrün.

Im Phosphorsalze löst es sich, am leichtesten im gepülverten Zustande, mit Hinterlassung einiger Kieselerdeflocken mit grüner Farbe auf, die unter der Abkühlung blau wird (Kupfer).

Salzsäure wirkt auflösend, aber ohne Aufbrausen (keine Kohlensäure). Durch weitere Untersuchung zeigte sich, dass die Substanz wesentlich aus Kieselerde, Kupferoxyd und Wasser, mit geringen Mengen von Thonerde, Eisenoxyd und Thonerde bestehe. Kupferoxyd enthält es so viel, dass der Gehalt an metallischem Kupfer 36,3 p. C. beträgt.

Vorkommen.

Herr Krantz hat das Kupferblau von der Grube Herren Seegen im wilden Schoppachthale im Grossherzogthum Baden, wo es mit Malachit, Quarz, Ziegelerz und Kupferoxyd vorkommt, hierher gebracht.

---







